



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VII VOL.

ВЫП. 2 (24) ISSUE

Июнь 1970 June

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VII VOL.

ВЫП. 2 (24) ISSUE

Июнь 1970 June

ТАРТУ ★ TARTU

СОДЕРЖАНИЕ

I. Эффекты строения.

Б.М. Гаргин, В.Х. Иванова, Механизм и полярографическая константа реакции.....	255
В.Н. Дронов, И.В. Целинский, Анионы динитрометильных соединений. XX. Кинетика протолитических реакций алифатических динитрометильных производных.....	263
А.П. Крешков, Н.Ш. Алдарова, А.И. Тарасов, В.А. Васнев, С.В. Виноградова, М.В. Славгородская, Т.И. Митайшвили, В.В. Коршак, Константы диссоциации фенолов в диметилсульфоксиде.....	279
В.В. Коршак, А.П. Крешков, С.В. Виноградова, Н.Ш. Алдарова, В.А. Васнев, Е.Л. Баранов, М.В. Славгородская, А.И. Тарасов, Т.И. Митайшвили, Константы кислотности некоторых бисфенолов.....	286
Е.Ю. Беляев, Л.И. Котляр, Л.М. Тимохина, Строение, свойства и превращения амидов и эфиров. Ш. О применимости корреляционного анализа при изучении кислотно-катализируемых реакций.....	294
В.А. Пальм, Н.Д. Лебедева, Сочетание аддитивной схемы с ЛСЭ для расчета энтальпий образования органических соединений. Ш. Учет конформационных взаимодействий в аминах и замещенных гидразинах и определение аддитивных вкладов для N-H, C-N и N-N связей.....	305
А.М. Шатенштейн, И.А. Романский, И.О. Шапиро, Дифференцирующее влияние оснований на кинетическую кислотность СН-кислот.....	337
В.С. Шкляев, Э.Г. Калугина, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой. VII. Константы ионизации I, I'-диарилалканолов	

и их замещенных. 356

В.С. Ш к л я е в, Э.Г. К а л у г и н а, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой. УШ. Влияние внутримолекулярных водородных связей на основность аминогруппы в I,I-диарил-2-пиперидиноэтанолх. 365

II. Механизмы реакции.

Е.Ю. Б е л я е в, Т.И. Н и к у л и ч е в а, Строение и свойства нитрозосоединений. УО внутримолекулярном характере перегруппировки жирноароматических нитрозаминов. 374

И.К. К о з л о в а, А.К. Ж о м о в, Кинетика реакции полимеризации ряда α -окисей, катализируемых алкоголятами алюминия одноатомных спиртов C_3-C_4 . . . 381

III. Эффекты среды.

Т.К. Р о д и м а, Ю.Л. Х а л д н а, Протонизация производных азулена в водных растворах хлорной кислоты. 391

Л.Н. Б ы к о в, С.И. П е т р о в, Дифференцирующее действие растворителей на силу бензойных кислот. . 403

К.Р. С и й г у р, В. Т о о м е с, Э.Р. С о о н и к е, Х.И. К у у р а, Ю.Л. Х а л д н а, Исследование основности сложных эфиров. II. Этилизовалериат, этилпивалеат, β -хлорэтилпропионат, этил- β -хлорпропионат, этилмоноклорацетат, этилбензоат. 412

Ю.Р. С и й г у р, Ю.Л. Х а л д н а, Интерпретация кинетики кислотного гидролиза этилацетата в водных растворах серной кислоты. 431

В.А. П а л ь м, Т. Ю. р и а а д о, Неприменимость простой Бренстедовской схемы для диссоциации трихлоруксусной кислоты. 449

- С.М. Шейн, Н.К. Данилова, Н.И. Кузнецова, Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. XII. Влияние природы растворителей на скорости реакции пара-замещенных галоидбензолов с пиперидином. 458
- Н.К. Данилова, С.М. Шейн, Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. XIII. Специфическая сольватация пиперидином в реакциях пара-замещенных галоид- и нитробензолов с пиперидином в бензоле. . 476
- С.И. Петров, Л.Н. Быкова, Связь между pK_s амфипротных растворителей и константой реакции ρ в уравнении Гамметта для реакции диссоциации бензойных кислот. 490

CONTENTS

I. Structural Effects

P.P.
(Summaries)

- Yu.M. K a r g i n, V.Kh. I v a n o v a, Reaction Mechanism and the Polarographic ρ_{π} Constant. 262
- V.N. D r o n o v, I.V. T s e l i n s k y, Anions of Dinitromethyl Compounds. XX. Kinetics of Protolytic Reactions of Aliphatic Dinitromethyl Compounds. . 277
- A.P. K r e s h k o v, N.Sh. A l d a r o v a, A.I. T a r a s s o v, V.A. V a s n y e v, S.V. V i n o g r a d o v a, M.V. S l a v g o r o d s k a y a, T.I. M i t a i s h v i l i, V.V. K o r s h a k, Dissociation Constants of Phenols in Dimethyl Sulfoxide. . 285
- V.V. K o r s h a k, A.P. K r e s h k o v, S.V. V i n o g r a d o v a, N.Sh. A l d a r o v a, V.A. V a s n y e v, M.V. S l a v g o r o d s k a y a, A.I. T a r a s s o v, T.I. M i t a i s h v i l i, Acidity Constants of Some Bisphenols. 293
- E.Yu. B e l a y e v, L.I. K o t l a r, L.M. T i m o h k i n a, Structure, Properties, and Reactions of Amides and Esters. III. On the Applicability of Correlation Analysis in the Investigation on Acid Catalyzed Reactions. 304
- V.A. P a l m, N.B. L e b e d e v a, Combination of the Additivity Principle with LFER for Calculation of Formation Enthalpies of Organic Compounds. III. Taking into Account of Conformational Interactions for Amines and Substituted Hydrazines and Estimation of Additive Contributions of N-H, C-N, and N-N Bonds. . 334
- A.I. S h a t e n s h t e i n, I.A. R o m a n s k y, I.O. S h a p i r o, Differentiating Influence of Bases on Kinetical Acidity of CH-Acids. 354

V.S. Shklayev, Z.G. Kalugina, Reactivity of Compounds Containing Diarylmethylol Group. VII. Ionization Constants of 1,1-Diarylalkyl Alcohols and Their Derivatives	364
V.S. Shklayev, Z.G. Kalugina, Reactivity of Compounds Containing Diarylmethylol Group. VIII. Influence of Intermolecular H-Bonding on Basicity of Amino Group of 1,1-Diaryl-2-piperidino Ethanol	373

II. Reaction Mechanisms.

E. Yu. Belayev, T.I. Nikulitcheva, Structure and Properties of Nitroso Compounds. V. On the Character of Molecular Rearrangement of Alkyl Aryl Nitroso Amines.	380
I.K. Kozlova, A.K. Zhomov, Kinetics of Polymerization of Some α -Oxides Derived from Isomeric C_3 and C_4 Alcohols.	390

III. Solvent Effects

T. Rodima, U. Haldna, Protonation of Azulenes in Aqueous Solutions of Perchloric Acid.	402
L.N. Bykov, S.I. Petrov, Differentiating Effect of Solvents upon Acidity of Derivatives of Benzoic Acid.	411
J. Siigur, V. Toomes, E. Soonike, H. Kuura, U. Haldna, Basicity of Esters. Part II. Six Miscellaneous Esters.	430
J. Siigar, U. Haldna, The Hydrolysis of Ethyl Acetate in Aqueous Sulphuric Acid. The Interpretation of Kinetic Data.	448
V.A. Palm, T. Jürriado, Unsuitability of Simple Brönstedt Scheme for Dissociation of Trichloroacetic Acid	456

- S.M. S h e i n, N.K. D a n i l o v a, N.I. K u z n e t-
s o v a, Nucleophilic Substitution in Aromatic
Series. XLI. Influence of the Nature of Solvent on
Rate of Reactions of para-Substituted Haloidben-
zenes with Piperidine. 475
- N.K. D a n i l o v a, S.M. S h e i n, Nucleophilic
Substitution in Aromatic Series. XLII. Specific
Solvation by Piperidine in Reactions of para-Sub-
stituted Nitro- and Haloid-benzenes with Piperidine
in Benzene. 489
- S.I. P e t r o v, L.N. B y k o v a, Relationship bet-
ween pK_s Values of Amphiprotic Solvents and Ham-
mett's Reaction Constants for Dissociation of
Substituted Benzoic Acids. 499

МЕХАНИЗМ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА РЕАКЦИИ

Ю.М.Каргин, В.Х.Иванова

Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова АН СССР, г.Казань, ул.акад.Арбузова, 8

Поступило 21 марта 1970 г.

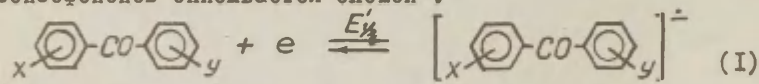
На примере реакционной серии замещенных бензофенонов в диметилформамиде в отсутствие доноров протонов и при 1000-кратном избытке фенола предпринята попытка оценить влияние последующих реакций протонизации на величину ρ_{π} -константы. Показано, что при введении фенола ρ_{π} -константа уменьшается от 0.347 до 0.208 в/ед σ . Константа реакции протонизации анион-радикалов замещенных бензофенонов оценена величиной -4,7.

Применимость принципа ЛСЗ к электрохимическим реакциям и ценность научной информации, извлекаемой с его помощью, в настоящее время не вызывают сомнений /1/. Но, в подавляющем большинстве случаев изучение электрохимической реакционной способности органических соединений завершается установлением факта линейной зависимости между $E_{I/2}$ и константами заместителей и расчетом численного значения полярографической константы реакции. За редкими исключениями /2,3/ не предпринимаются попытки интерпретировать полученные величины с использованием фундаментальных характеристик среды, электронного строения молекул и природы потенциал-определяющих стадий. Отмечалось влияние pH среды /3,4/ и адсорбции /5,6/ на абсолютную величину и знак полярографической константы реакции. Однако, соотношение $E_{I/2} - \sigma(\sigma^*)$ не рассматривалось с точки зрения механизма электрохимической реакции, природы и совокупности

элементарных стадий, определяющих $E_{1/2}$. Между тем, для понимания факта линейной зависимости $E_{1/2}$ от константы замесителя и интерпретации величины и знака полярографической константы реакции не безразлично, считать ли $E_{1/2}$ пропорциональным логарифму константы скорости переноса электрона, логарифму константы электрохимического равновесия или более сложной функцией параметров реакции переноса электрона и сопряженных химических реакций. Решение этих вопросов требует детального изучения механизма электрохимической реакции, $E_{1/2}$ которой рассматривается как функция химического строения.

В данной работе в развитие ранее высказанных соображений /7/ рассмотрена связь между константой и механизмом электрохимической реакции. На примере электрохимического восстановления замещенных бензофенонов в диметилформамиде изучено влияние последующей реакции протонизации на полярографическую константу реакции.

В диметилформамиде без добавки доноров протонов все изученные замещенные бензофеноны восстанавливаются в две или более стадий. Первая волна, которая в данном случае представляет интерес, у каждого соединения соответствует переносу одного электрона $\pi/$. Число электронов оценивалось сравнением высот волн замещенных соединений с высотой волны бензофенона, для которого принято $\pi = 1$. Справедливость этого подтверждается литературными данными /9/, сравнением высоты волны бензофенона и других соединений с независимо найденными π /10/ и равенством высот первой и второй волн бензофенона. Обратимость первой волны доказана коммутаторным и циклическим методами полярографии и согласуется с наклоном полулוגарифмического графика $(\Delta E / \nu_{1/2}^2) = 0.060 \pm 0.005$ В, 25°C). Таким образом, первая стадия электрохимического восстановления перечисленных замещенных бензофенонов описывается схемой :



$\pi/$ Перенос второго электрона рассмотрен в /8/.

Образование достаточно стабильных первичных анион-радикалов означает, что обратимый перенос электрона на молекулу не осложнен заметно последующими превращениями, поэтому $E_{I/2}$ этой реакции можно считать с точностью до постоянного слагаемого ($\frac{23RT}{F} \ln \frac{D_{ox}}{D_{red}} \approx 0$) равным нормальному окислительно-восстановительному потенциалу E_0 . График зависимости $E_{I/2}$ от σ представлен на рис. I. Числовые значения σ взяты из [11]. Обработка результатов по методу наименьших квадратов дает :

$$\rho_x = 0.347 \pm 0.005 \frac{\text{В}}{\text{ед} \sigma}; \quad z = 0.9995; \quad S = 0.007$$

Найденное значение ρ_x отражает восприимчивость E_0 к влиянию заместителей и содержит информацию о степени ионности конечного состояния и чувствительности энергии низшей незанятой молекулярной орбитали к структурным эффектам [7].

Рис. I

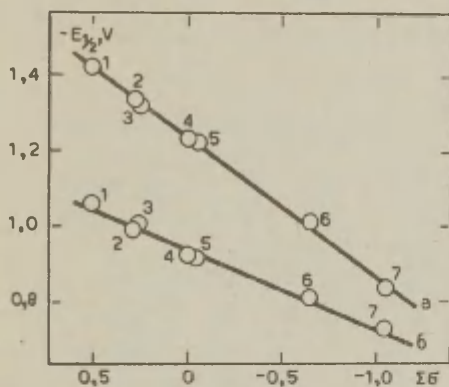


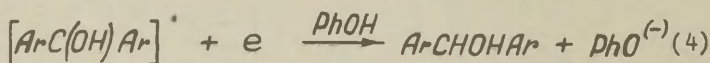
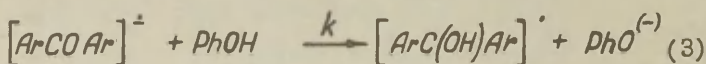
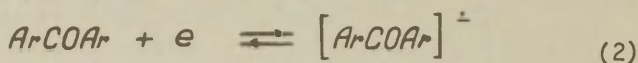
График зависимости $E_{I/2}$ от σ в отсутствие (а) и в присутствии 1000-кратного избытка фенола (б).

Заместители :

- 1 - 4,4'(-OCH₃)₂ ;
- 2 - 4,4'(-CH₃)₂ ;
- 3 - 4(-OCH₃) ;
- 4 - H; 5 - 4(F) ;
- 6 - 3(-SO₂CH₃) ;
- 7 - 4(-SO₂CH₃) .

Мы изучили также восстановление замещенных бензофенонов в присутствии избытка фенола. Использование фенола в качестве донора протонов представляется наиболее целесообразным по следующим соображениям. Являясь довольно слабой кислотой в диметилформамиде, фенол не протонирует в заметной степени нейтральные молекулы бензофенонов, как это отмечалось для бензойной кислоты [9], и, таким образом, можно не считаться с влиянием предшествующего протонирования

на $E_{I/2}$. Вместе с тем, при 1000-кратном избытке фенола по отношению к концентрации деполяризатора скорость последующего протонирования достаточно велика и описывается кинетическим уравнением первого порядка; кроме того, предельный ток первой волны достигает 2e-уровня для всех представителей изучаемой реакционной серии, а диэлектрическая проницаемость растворителя практически не изменяется ($\epsilon_{\text{ДМФА}} = 37.6$ и $\epsilon_{\text{ДМФА}} + 1\text{м PhOH} = 35.2$). Восстановление замещенных бензофенонов в присутствии избытка фенола протекает необратимо, с расходом двух электронов на молекулу по схеме /9/ :



Нельзя исключить и диспропорционирование нейтральных кетильных радикалов :



Тот факт, что наклон необратимой 2e-волны замещенных бензофенонов в присутствии 1000-кратного избытка фенола близок к 0.070 в, свидетельствует об обратимом переносе электрона с последующей необратимой химической реакцией. При этом природа стадий (4 или 5), следующих за образованием нейтрального кетильного радикала (3) не имеет существенного значения для анализа $\rho\phi$ -соотношения, так как ($E_{I/2}$) двухэлектронного процесса (2-4) определяется величиной E_0 и кинетикой стадии (3).

Известно /12/, что потенциал полуволны электродного процесса с обратимым переносом электрона и быстрой последующей необратимой химической реакцией первого порядка ($E_{I/2}$)_k определяется соотношением */ :

$$(E_{1/2})_k = E_{1/2} + \frac{23RT}{2F} \lg 0,886\sqrt{t} + \frac{23RT}{2F} \lg k \quad (6)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны процесса, не осложненной последующей реакцией ;

k — константа скорости псевдомономолекулярной последующей реакции (3).

Записав уравнение (6) для замещенного $(E_{1/2})_k^r$ и стандартного $(E_{1/2})_k^o$ соединений и вычтя одно из другого, можно получить:

$$(E_{1/2})_k^r - (E_{1/2})_k^o = (E_{1/2})^r - (E_{1/2})^o + \frac{23RT}{2F} (\lg k^r - \lg k^o) \quad (7)$$

*/ Влияние на $E_{1/2}$ реакции второго порядка более сложно и рассмотрено в /13/.

После подстановки вместо разностей их эквивалентов

($\rho_{\pi,k}$; ρ_{π} ; ρ) имеем :

$$\rho_{\pi,k} = \rho_{\pi} + \frac{23RT}{2F} \rho \quad (8)$$

или

$$\rho_{\pi,k} = \rho_{\pi} + 0,0295 \rho \quad (25^\circ\text{C}) \quad (9)$$

где ρ — константа реакции (3).

В общем, в зависимости от конкретных условий и особенностей структурных влияний в анион-радикале можно ожидать три частных случая :

1) $\frac{d \lg k}{d \sigma} \neq \text{const}$, то есть для химической реакции, входящей в потенциал-определяющую стадию, линейная корреляция не выполняется, по крайней мере, при данном выборе параметров заместителей .

2) $\frac{d \lg k}{d \sigma} = 0$, то есть скорость последующей химической реакции мало чувствительна к влиянию заместителей.

3) $\frac{d \lg k}{d \sigma} = \text{const} \neq 0$, то есть скорость последующей реакции удовлетворительно подчиняется принципу ЛСЭ.

Опыт показывает (рис.1), что в присутствии 1000-кратного избытка фенола, когда потенциал 2е-волны определяется двумя элементарными стадиями (2 и 3), сохраняется линейная зависимость между $(E_{1/2})_k$ и σ с параметрами :

$$\rho_{\pi k} = 0.208 \text{ в/ед.} \quad \text{и} \quad z = 0.984.$$

По-видимому, реализуется третий случай. Некоторое снижение коэффициента корреляции может быть вызвано более сложным влиянием заместителей на скорость протонизации анион-радикалов или неучитываемым взаимодействием некоторых заместителей с фенолом. Если в первом приближении не считаться с этими эффектами и принять, что корреляция ($E_{I/2}$) — σ с $z = 0.984$ удовлетворительна, то можно оценить константу реакции протонизации анион-радикалов замещенных бензофенонов:

$$\rho = \frac{1}{0.0295} (\rho_{\pi k} - \rho_{\pi}) = -4.7 \quad (10)$$

Практически тот же результат дает корреляция рассчитанных по уравнению (6) значений $\lg k$ с σ ($\rho = -4.65 + 0.37; z = 0.984; S = 0.50$). Естественно, что $\rho < 0$ так как реакция протонизации (3) является электрофильной реакцией.

Полученные результаты показывают, что, с одной стороны, анализ соотношения $E_{I/2} - \sigma$ с учетом механизма электродного процесса и природы потенциал-определяющих стадий дает информацию о сопряженных химических реакциях, по-видимому, трудно доступную другими методами. С другой стороны, если не учитывать конкретный механизм многостадийного электродного процесса и всей совокупности потенциал-определяющих элементарных стадий, то интерпретация абсолютной величины и знака полярографической константы реакции при изменении условий (рН, природа растворителя, температура и др.) и при переходе от одной реакционной серии к другой — не будут убедительными. Сказанное относится, в особенности, к протонодонорным средам, в которых многостадийные электродные процессы являются скорее правилом, чем исключением. Как и $E_{I/2} - \sigma$ соотношение, корреляция $E_{I/2} - m_{m+1}$ (m_{m+1} — энергия низшей незанятой молекулярной орбитали) для сложных электродных реакций в лучшем случае дает величину ρ , не имеющую простого физического смысла. Даже при использовании апротонных растворителей примеси доноров протонов оказывают существенное влияние на механизм электродной реакции и величину $E_{I/2} / I_3$.

Экспериментальная часть. Полярограммы регистрировались с помощью полярографа ЛР-60. Ртутный карельный электрод с принудительным обрывом капель имел $m = 0.42$ мг/сек и $t = 0.50$ сек. Электрод сравнения — донная ртуть. Температура $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Очистка и контроль чистоты диметилформамида описаны /8/. Растворы содержали $1 \cdot 10^{-3}$ м/л деполяризатора; 0.08 м/л Et₄N⁺ и при необходимости 1 м/л фенола. Фенол очищался перегонкой. Продажные и синтезированные по известным методам /14/ замещенные бензофеноны очищались перекристаллизацией и их т.пл. соответствовали литературным данным. Часть препаратов любезно предоставлена для исследования д-ром О.Экснером.

Авторы выражают благодарность проф. В.Ф.Тороповой за полезные обсуждения и д-ру О.Экснеру за предоставление ряда препаратов.

Л и т е р а т у р а

1. P.Zuman, Substituent effects in organic polarography, Plenum Press, N.Y., 1967.
2. С.И.Жданов, диссертация, Москва, 1968.
3. Я.П.Страдынь, диссертация, Рига, 1968.
4. Я.П.Страдынь, Г.О.Рейхманис, Электрохимия, 3, 1178 (1967).
5. Ю.М.Каргин, В.И.Санникова, И.Б.Каримова, Реакционная способность органических соединений, 2, 120 (1965).
6. Ю.П.Китаев, сб. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, 1968, 125.
7. А.В.Ильясов, В.М.Каргин, Я.А.Левин, И.Д.Морозова, В.Х.Иванова, Изв.АН СССР, сер.хим., 1969, 1693.
8. Ю.М.Каргин, В.З.Кондранина, Н.И.Семахина, Изв.АН СССР, сер.хим. (в печати).
9. P.H.Given, M.E.Peover, Advances in Polarography, Pergamon Press, 1960, 949.
10. А.В.Ильясов, Ю.М.Каргин, Я.А.Левин, И.Д.Морозова и др., Изв.АН СССР, сер.хим., 1968, 740.
11. P.Zuman, O.Exner, R.Rekker, W.Nauta, Collection, 33, 3213 (1968).

Reaction Mechanism and the Polarographic
 $\int \pi$ Constant

Yu.M.Kargin, V.Kh.Ivanova

A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, A.S. of the U.S.S.R.,
Kazan

Received March 21, 1970

S u m m a r y

In the present paper the relation between mechanism of the electrochemical process and polarographic $\int \pi$ constant has been considered. The effect of the subsequent protonation has been studied at the reduction of substituted benzophenones in DMF. In the absence of proton donors the first electrochemical reduction step has been described by scheme (1), $\int \pi$ constant being equal to 0.347 v/un. ϕ ($r=0.9995$).

The process in 1 m PhOH has been described by schemes (2 - 5), $\int \pi$ constant being equal to 0.208 v/un. ϕ ($r=0.984$). Using the Eq. (9), the ρ constant of anion-radical protonation (3) has been found ($\rho = -4.7$).

АНИОНЫ ДИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. XX. КИНЕТИКА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ.

В.Н.Дронов и И.В.Целинский

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета,
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 1 мая 1970 г.

Спектрофотометрическим методом измерены константы скорости рекомбинации ($k_R^{H_3O^+}$) широкой серии алифатических I,I-динитрокарбанионов с протоном в водном растворе. Существует приблизительная корреляция между величинами $\lg k_R^{H_3O^+}$ и pK_a , а также σ^* заместителя у динитрометильной группы для соединений с ограниченной вариацией структурных факторов. Аналогичные корреляции для логарифмов констант скоростей ионизации динитрометильных соединений под действием воды ($\lg k_D^{H_2O}$) выполняются значительно лучше. Величина коэффициента β в уравнении Бренстеда, связывающем значения $\lg k_D^{H_2O}$ с pK_a (0.74), говорит о малой степени образования связи в переходном состоянии реакции ионизации. Обсуждаются причины отклонений некоторых соединений от предложенных корреляций. Для ряда динитрометильных производных была исследована температурная зависимость констант скоростей протолитических реакций, использованная для расчета термодинамических параметров активации этих процессов.

Изучение скоростей протолитических реакций динитрометильных соединений, $R-CH(NO_2)_2$, предпринято нами с целью выяснения факторов, влияющих на нуклеофильную реакционную способность динитрокарбанионов [1], поскольку сопоставление процессов образования C-H и C-C связей позволило бы пролить свет на роль поляризуемости, полярных, пространственных и других эффектов в таких реакциях. Кроме того, ряд аномалий в значениях констант ионизации динитрометильных соединений [2,3]

нельзя объяснить без знания скоростей их ионизации и рекомбинации карбанионов с протоном.

Ранее [4] нами были исследованы спектрофотометрическим методом скорости рекомбинации с протоном ряда анионов арилдинитрометанов. Этот же метод был использован теперь для измерения скоростей рекомбинации широкой серии алифатических динитрокарбанионов, включающей 58 соединений. Измерения проводились в водных растворах хлорной кислоты в интервале pH 1.2 - 3.5 при 20.0° и ионной силе 0.10. Для большинства исследованных веществ при pH 2.0 - 3.5 реакция рекомбинации имеет суммарный второй порядок и первый по каждому реагенту. Однако при повышении кислотности (pH < 2) константа скорости второго порядка начинает возрастать с увеличением активности протонов. Причины этого явления выясняются в настоящее время.

В табл. I приведены полученные значения логарифмов констант скорости рекомбинации (в л·моль⁻¹·сек⁻¹), а также вычисленные из них и величин pK_a значения логарифмов констант скорости ионизации динитросоединений (в сек⁻¹). Для некоторых соединений эти скорости измерены непосредственно методом бромирования, что дало совпадающие с расчетными величины.

Для оценки факторов, влияющих на скорости протолитических реакций динитрометильных соединений, величины логарифмов констант скоростей ионизации и рекомбинации коррелировались полярными константами заместителей по уравнению Тафта, а также величинами pK_a по Бренстеду. Соответствующие графики приведены на рис. 1 - 3. Как видно, во всех случаях наблюдается значительный разброс точек, что может быть вызвано влиянием на скорости протолитических реакций других эффектов помимо индукционного. Для выделения последнего следующие группы соединений, для которых ранее отмечались аномалии в pK_a или нуклеофильности по углероду [1,2], были исключены из статистической обработки: динитрометан и галоиддинитрометаны (№№ 1, 38, 39 и 42); соединения с переменным стерическим фактором (№№ 2, 3, 9, 12 и 13); другие соединения с резко выпадающими из общей зависимости величинами констант скоростей (№№ 43, 44, 47, 53 и 56). Кроме того, не учитывались динитрометильные производные, у

Таблица I. Значения pK_a , логарифмов констант скоростей ионизации динитрометильных соединений и рекомбинации их анионов с протоном в водном растворе при 20° и ионной силе 0.10.

№ пп	R-CH(NO ₂) ₂ , R =	$pK_a^a)$	$\lg k_R^{H_3O^+}$	$-\lg k_D^{H_2O}$	σ^*
1	F ^{b)}	7.95 ^{b)}	2.14±0.06	5.81	3.10
2	(CH ₃) ₂ CH	6.58	2.70±0.02	3.88±0.02	-0.19
3	(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ CH	5.63	0.90±0.02	4.73±0.10	0.40
4	CH ₃ CH ₂	5.44	2.21±0.01	3.23±0.02	-0.10
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂	5.22	2.04±0.02	3.18±0.03	-0.11
6	α-тетрагидрофурил	5.16	3.32±0.02	1.84±0.07	
7	CH ₃	5.13	2.08±0.02	3.05±0.03	0.00
8	CH ₃ CH=CHCH ₂	5.09	2.19±0.01	2.90±0.01	0.11
9	NH ₂ COCH ₂ CH(CH ₃)	5.07	2.90±0.02 ^{г)}	2.36±0.02 ^{д)}	0.25 ^{е)}
10	HOOCCH ₂ CH ₂		7.2 ^{ж)}	1.47±0.02 ^{д)}	0.13
11	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂	4.89	1.93±0.02	2.96±0.02	0.07
12	(CH ₃) ₃ CCH ₂	4.88	1.27±0.02	3.61±0.02	-0.16
13	(C ₆ H ₅) ₂ CH	4.81	1.69±0.02	3.12±0.04	0.40
14	CH ₂ =CHCH ₂	4.75	2.07±0.02	2.68±0.02	0.14
15	Cl ₃ CCH ₂ CH ₂ CH ₂	4.62	1.95±0.01	2.67±0.02	0.12
16	NH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₂	4.58	2.07±0.01	2.51±0.02	0.09
17	HOCH ₂ CH ₂	4.56	1.90±0.02	2.66±0.02	0.20
18	CH ₃ COCH ₂ CH ₂	4.56	2.03±0.02	2.53±0.02	0.22
19	C ₆ H ₅ CH ₂	4.37	1.81±0.02	2.56±0.03	0.22
20	NH ₂ COCH ₂ CH ₂	4.32	2.13±0.01 ^{з)}	2.19±0.02 ^{д)}	0.25
21	(CH ₃) ₂ NCOCH ₂ CH ₂	4.32	2.52±0.01 ^{и)}	1.80±0.02 ^{д)}	0.25
22	CH ₃ C(=NOH)CH ₂ CH ₂	4.29	2.88±0.05 ^{г)}	1.41±0.06	
23	(CH ₃) ₃ CNHCOCH ₂ CH ₂	4.26	2.37±0.03 ^{и)}	1.89±0.03 ^{д)}	0.25
24	CH ₃ OCOCH ₂ CH ₂	4.26	1.97±0.02	2.29±0.02	0.26
25	⁺ NH ₃ NHCOCH ₂ CH ₂	4.26	1.84±0.01	2.42±0.02	
26	CH ₃ NHCOCH ₂ CH ₂	4.24	1.74±0.03 ^{к)}	2.50±0.02 ^{д)}	0.25
27	N≡CCH ₂ CH ₂ CH ₂	4.17	1.83±0.02	2.34±0.03	0.30
28	CH ₃ CONHCH ₂	4.11	1.95±0.02	2.16±0.03	0.25
29	HOCH ₂	4.07	2.94±0.03 ^{г)}	1.13±0.04	0.55
30	CH ₃ OCONHCH ₂ CH ₂	4.06	1.92±0.02	2.14±0.03	0.25

Таблица I (продолжение)

№ п/п	R-CH(NO ₂) ₂ , R =	pK _a ^{а)}	lg K _R ^{H₃O⁺}	-lg K _D ^{H₂O}	σ *
31	⁺ NH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	4.04	1.60 [±] 0.01	2.44 [±] 0.02	0.40 ^{л)}
32	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂	4.02	2.00 [±] 0.03	2.02 [±] 0.03	0.31
33	CH ₃ CONHCH ₂	3.83	2.60 [±] 0.02 ^{м)}	1.23 [±] 0.02	0.61
34	CH ₃ COCH(OH)CH ₂	3.81	1.83 [±] 0.02	1.98 [±] 0.02	
35	o-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	3.72	1.58 [±] 0.01	2.14 [±] 0.02	
36	p-N≡CC ₆ H ₄ CH ₂	3.71	1.59 [±] 0.02	2.12 [±] 0.02	0.41
37	p-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	3.60	1.61 [±] 0.02	1.99 [±] 0.02	0.45
38	Cl ^{м)}	3.60 ^{н)}	3.32 [±] 0.04	0.28	2.98
39	Br ^{м)}	3.58	3.16 [±] 0.04	0.42 [±] 0.04	2.80
40	CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂ CH ₂	3.55	1.93 [±] 0.03	1.62 [±] 0.04	0.41
41	NO ₂ NHCH ₂ CH ₂	3.54	1.70 [±] 0.02	1.84 [±] 0.02	
42	H	3.47	3.32 [±] 0.03	0.15 [±] 0.04	0.49
43	CH ₃ OCH ₂	3.39	2.54 [±] 0.02	0.85 [±] 0.03	0.52
44	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂	3.37	2.50 [±] 0.02	0.87 [±] 0.04	
45	N≡CCH ₂ CH ₂	3.35	1.80 [±] 0.01	1.55 [±] 0.02	0.50
46	CH ₃ N(NO ₂)CH ₂ CH ₂	3.28	1.70 [±] 0.02	1.58 [±] 0.02	0.50 ^{о)}
47	NH ₂ COCH ₂	3.24	2.18 [±] 0.06	1.06 [±] 0.06	0.60
48	NO ₂ CH ₂ CH ₂	3.20	1.79 [±] 0.01	1.41 [±] 0.02	0.62
49	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	3.18	1.40 [±] 0.03	1.78 [±] 0.04	
50	⁺ NH ₃ CH ₂ CH ₂	2.82	1.36 [±] 0.01	1.46 [±] 0.02	0.80
51	CH ₃ CH ₂ CH(NO ₂)CH ₂	2.79	1.50 [±] 0.03	1.29 [±] 0.04	0.60
52	CH ₃ CH(NO ₂)CH ₂	2.77	1.48 [±] 0.02	1.29 [±] 0.03	0.60
53	(N-сукцинимидо)CH ₂	2.75	2.07 [±] 0.02	0.68 [±] 0.02	
54	CH ₃ N(NO ₂)CH ₂	2.52	2.05 [±] 0.02 ^{н)}	0.47 [±] 0.04	1.39 ^{л)}
55	CH ₃ CH ₂ N(NO ₂)CH ₂	2.27	2.26 [±] 0.10 ^{р)}	0.01 [±] 0.03 ^{д)}	
56	N≡CCH ₂	2.21	2.28 [±] 0.06	-0.07 [±] 0.06	1.30
57	CH ₃ C(Cl)(NO ₂)CH ₂	2.13	1.35 [±] 0.01	0.78 [±] 0.02	0.96
58	CH ₃ CH ₂ C(NO ₂) ₂ CH ₂	1.36	1.15 [±] 0.04	0.21 [±] 0.04	1.16

а) Погрешность измерения 0.01-0.02 лог.ед., за исключением соединений № 3 и 6, где она равна соответственно 0.10 и 0.07 лог.ед. б) При 13°. в) Интерполяция по данным [5]. г) Константа скорости возрастает с увеличением pH, достигая указанного

максимального значения. д) Измерено методом бромирования. е) Принято равным значению σ^* для неразветвленного заместителя. ж) Реакция имеет нулевой порядок по протону. Приведен логарифм константы скорости первого порядка (в сек⁻¹). з) При pH 2.3 - 3.0; в более кислых растворах наблюдается увеличение константы. и) При pH 2.0 - 2.5; выше 2.5 наблюдается увеличение константы. к) Вычислено из константы скорости ионизации; экспериментальное значение при pH 2.5 - 3.0 составляет 2.28 ± 0.01 . л) Вычислено из величины σ^* соединения № 50 и $z_{\text{CH}_2}^* = 0.50$ [2]. м) При 7°. н) Экстраполяция по данным [6]. о) Вычислено из корреляции pK_a с σ^* [2]. п) Вычислено из величины σ^* соединения № 45 и $z_{\text{CH}_2}^* = 0.388$. р) k_R растет с ростом pH

Таблица П. Корреляционные уравнения для скоростей протолитических реакций алифатических динитрометильных производных.

№№ пп	Корреляционное уравнение	r	s	n
1	$\lg k_D^{\text{H}_2\text{O}} = (2.43 \pm 0.12)\sigma^* - (2.97 \pm 0.07)$	0.969	0.190	29
2	$\lg k_R^{\text{H}_3\text{O}^+} = (-0.82 \pm 0.07)\sigma^* + (2.10 \pm 0.03)$	0.909	0.111	29
3	$\lg k_D^{\text{H}_2\text{O}} = (-0.74 \pm 0.02)\text{pK}_a + (0.78 \pm 0.04)$	0.982	0.141	33
4	$\lg k_R^{\text{H}_3\text{O}^+} = (0.26 \pm 0.02)\text{pK}_a + (0.79 \pm 0.08)$	0.900	0.113	33
5	$\lg k_{D,35}^{\text{H}_2\text{O}} = (0.92 \pm 0.03)\lg k_{D,7}^{\text{H}_2\text{O}} - (0.99 \pm 0.09)$	0.994	0.09	15
6	$\lg k_{R,35}^{\text{H}_3\text{O}^+} = (0.98 \pm 0.05)\lg k_{R,7}^{\text{H}_3\text{O}^+} + (1.04 \pm 0.07)$	0.981	0.09	15

которых константа скорости рекомбинации возрастает с падением кислотности в интервале pH 2.0 - 3.5, что может быть обусловлено изменением механизма рекомбинации (№№ 9, 10, 21-23, 29, 33, 54 и 55). Для оставшихся соединений (обозначенных кружками на рис. 1 - 3) были выведены корреляционные уравнения 1 - 4, приведенные в табл. П.

Как видно из табл. П, существует лишь приблизительная корреляция между константами скорости рекомбинации и значениями σ^* и pK_a . В то же время для констант скорости ионизации показатели корреляции значительно лучше. При этом реак-

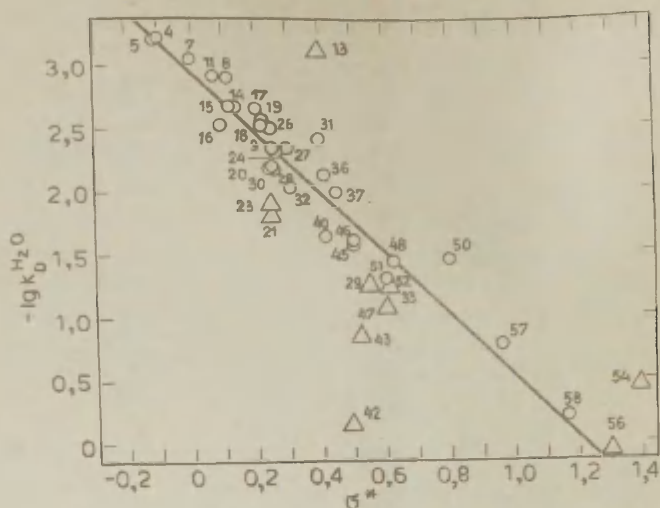


Рис. 1. Зависимость констант скорости ионизации алифатических динитрометильных соединений от полярных эффектов заместителей. Нумерация соответствует табл. I.

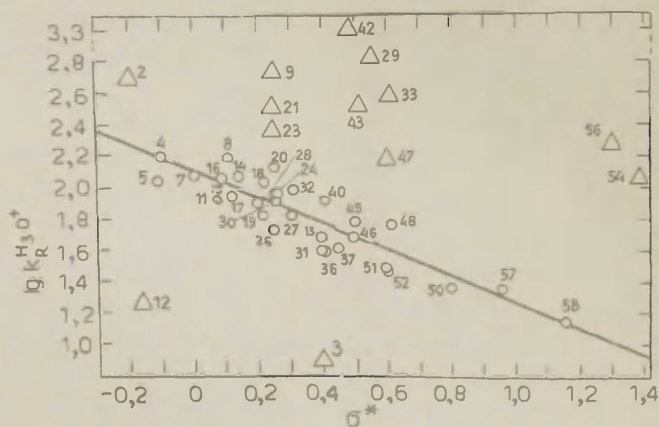


Рис. 2. Зависимость констант скорости рекомбинации анионов алифатических динитрометильных соединений с протоном от полярных эффектов заместителей. Нумерация соответствует табл. I.

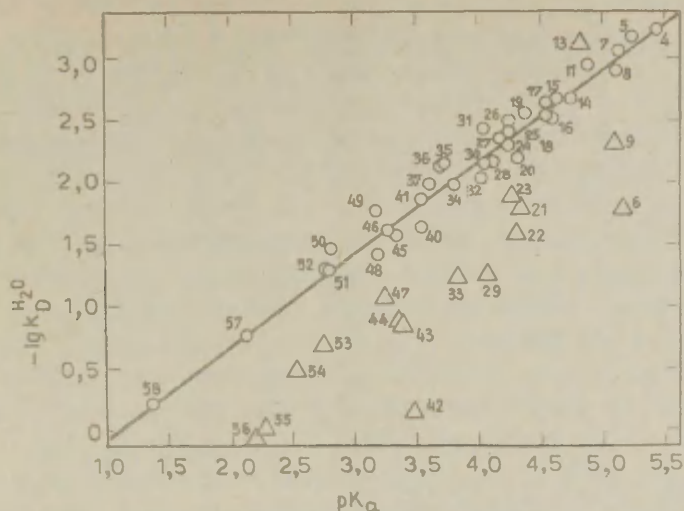


Рис. 3. Зависимость между константами скорости ионизации и константами ионизации динитрометильных соединений. Нумерация соответствует табл. I.

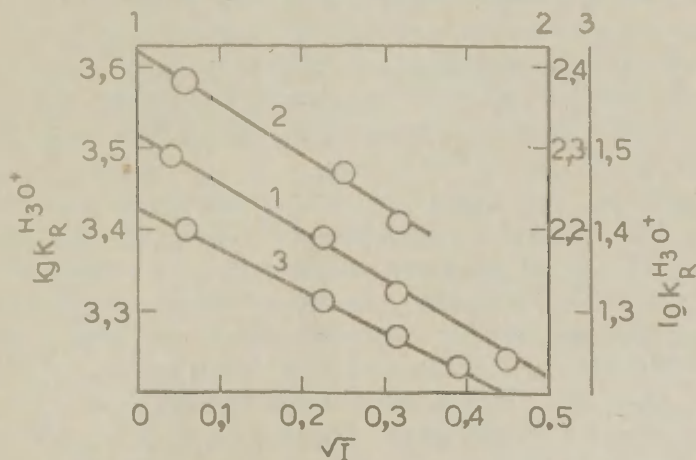


Рис. 4. Влияние ионной силы на скорости рекомбинации с протоном: 1 - анион динитрометана, 2 - анион 1,1-динитропропана, 3 - анион 1,1-динитро-3,3-диметилбутана.

ция ионизации примерно в три раза более чувствительна к полярным эффектам заместителей, чем реакция рекомбинации с протоном. По-видимому, это указывает на то, что степень образования связи C-H в переходном состоянии протолитических реакций невелика. Аналогичные выводы следуют из рассмотрения коэффициентов при pK_a в уравнениях Бренстеда (табл. 3 и 4 в табл. П), корректность которых подтверждается их тождественностью с выведенными ранее для арилдинитрометанов [4]. Можно представить себе, что основные затраты энергии для достижения переходного состояния связаны с локализацией заряда на углеродном атоме динитрометильного аниона при изменении его гибридизации от sp^2 до sp^3 . При этом существенное значение приобретают стерические эффекты и эффекты электронного отталкивания, которые не остаются строго постоянными даже при удалении заместителя на два углеродных атома ввиду значительных пространственных требований динитрометильной группировки. Вероятно, этим и обусловлена плохая корреляция констант скорости рекомбинации полярными константами заместителей. Характерно, что при более строгом сохранении постоянства пространственных факторов в ряду арилдинитрометанов [4] показатели этой корреляции существенно улучшаются. В то же время в реакции ионизации значительное разделение зарядов при разрыве сигма-связи C-H обуславливает определяющую роль полярных эффектов заместителей на скорость.

Некоторые заключения о характере переходного состояния могут быть сделаны при рассмотрении влияния ионной силы раствора на скорости рекомбинации. На рис. 4 приведена зависимость $\lg k_R^{H_3O^+}$ от корня квадратного из ионной силы для некоторых динитрокарбанионов. Как видно, вплоть до ионной силы 0.1 - 0.2 сохраняется линейная зависимость между этими параметрами, откуда по уравнению Бренстеда-Бьеррума [7] может быть вычислено произведение зарядов в переходном состоянии. Оно составляет 0.61 ± 0.09 для динитрометана, 0.65 ± 0.06 для 1,1-динитропропана и 0.50 ± 0.09 для 1,1-динитро-3,3-диметилбутана. Это подтверждает вывод о значительном разделении зарядов в переходном состоянии протолитических реакций динит-

рометильных соединений.

Таблица III. Соединения, отклоняющиеся от корреляций по уравнениям (1) и (2)^{а)}.

№ соед.	$\Delta \lg k_R$	$\Delta \lg k_D$	№ соед.	$\Delta \lg k_R$	$\Delta \lg k_D$	№ соед.	$\Delta \lg k_R$	$\Delta \lg k_D$
1 ^{б)}	+3.04	-9.66	13	-0.08	-1.12	39 ^{в)}	+3.96	-3.90
2	+0.44	-1.37	21	+0.62	+0.56	42	+1.62	+1.63
3	-0.87	-2.73	23	+0.47	+0.47	43	+0.86	+0.86
9	+0.84	0	29	+1.18	+0.39	47	+0.57	+0.45
10	+1.40	+1.18	33	+1.00	+0.26	54	+1.09	-1.88
12	-0.96	-0.26	38 ^{в)}	+4.27	-3.62	56	+1.24	-0.12

а) $\Delta \lg k = \lg k_{\text{эксп.}} - \lg k_{\text{выч.}}$ б, в) Корреляционные уравнения для 13^{б)} (соединение № 1) и 7^{в)} (соединения № 38 и 39) выведены из температурной зависимости констант скоростей (Табл. IV)

Соединения, отклоняющиеся от корреляций по уравнениям I и 2 (см. табл. III), по структурным особенностям можно разбить на следующие группы:

1. Соединения, разветвленные в α - или β -положении к реакционному центру (№ 2, 3, 9, 12 и 13). Пространственный эффект такого разветвления, как нами упоминалось ранее [2], двоякий. С одной стороны, он препятствует копланарному расположению двух нитрогрупп, облегчая локализацию заряда в реакции рекомбинации, а с другой - создает пространственные препятствия как подходу электрофильного реагента, так и его отщеплению. Различные вклады этих эффектов могут приводить, при замедленной во всех случаях реакции ионизации, как к ускорению рекомбинации (анион 1,1-динитро-2-метилпропана, № 2), так и к замедлению ее (анионы 2,2-ди(орто-толил)-1,1-динитроэтана, № 3 и 1,1-динитро-3,3-диметилбутана, № 12). В соединении № 9 на эти эффекты накладывается повышающий скорости протолитических реакций эффект внутримолекулярного переноса протона (см. ниже).

2. Галоиддинитрометаны (№ 1, 38 и 39). Анионы этих соедине-

ний имеют резко повышенные скорости рекомбинации с протоном; СН-кислоты отличаются столь же или даже более сильно (в случае фтора) пониженными скоростями ионизации. Предложенные ранее [2] объяснения этих аномалий, связанные с дестабилизацией анионов за счет р- π -электронного отталкивания, согласуются с этими данными.

3. Соединения, содержащие кислотно-основные группировки в молекуле. Ряд исследованных динитрометильных соединений содержит в молекуле гетероатомы, обладающие умеренно основными свойствами. Их быстрая обратимая протонизация в изученном интервале рН обуславливает, при наличии благоприятных пространственных факторов, возможность внутримолекулярного переноса протона к медленно рекомбинирующему динитрокарбаниону. Наложение этого механизма передачи протона на обычный бимолекулярный процесс приводит к повышению как скоростей рекомбинации, так и ионизации соединений № 9, 10, 21, 23 (см. табл. III) и некоторых других, для которых эффект этот в данном интервале рН выражен слабее. Внутримолекулярный перенос протона обуславливает также зависимость эффективной константы скорости рекомбинации от рН среды; более подробно данный вопрос рассматривается в следующем сообщении этой серии.

4. Соединения, содержащие гетероатом или кратную связь в β -положении к динитрометильной группе (№ 29, 33, 43, 47, 54 и 56). Анионы соединений этой группы, как и предыдущей, характеризуются повышенными скоростями рекомбинации с протоном; константы скорости ионизации СН-кислот также превышают расчетные значения, за исключением 1,1,3-тринитро-3-азапропана (№ 54) и 3,3-динитропропионитрила (№ 56). Однако в данном случае предположение о внутримолекулярном переносе протона представляется маловероятным ввиду слишком малой основности гетероатомов. Причины аномалий в этой группе соединений пока остаются неясными.

5. Динитрометан (№ 42). Скорости протолитических реакций этого динитроалкана значительно превышают расчетные, причем отклонения в прямой и обратной реакциях компенсируют друг друга, давая нормальное значение константы ионизации [2].

Повышенная нуклеофильность аниона динитрометана в реакции Михаэля была отмечена нами ранее [1]. Наблюдаемые явления можно объяснить благоприятными пространственными факторами в реакциях этого соединения вследствие наименьшего из всех динитроалканов объема заместителя у динитрометильной группы. При этом в случае протолитических реакций, как нами показано на примере орто-замещенных арилдинитрометанов [4], определенное значение имеет и природа заместителя, в частности, его влияние на структуру воды вблизи реакционного центра.

Отклонения от бренстедовской зависимости (уравнение 3, рис. 3) наблюдаются для тех же соединений, что и рассмотренные выше, а также для динитрометильных производных № 6, 44, 53 и 55 (гетероатом в β -положении) и № 22 (кислотно-основная группировка в молекуле), где отсутствуют данные по полярным константам заместителей.

Скорости протонизации ряда динитрокарбанионов были измерены нами также при 7 и 35°. Эти данные наряду со значениями констант ионизации при тех же температурах*) позволили рассчитать активационные параметры протолитических реакций для 16 динитрометильных соединений, приведенные в табл. IУ. Полученные значения в общем соответствуют данным для других типов нитросоединений, в частности, эфиров α -нитрокислот [8]. В ряду исследованных динитрометильных производных наибольшую энтальпию активации в обеих реакциях имеет, по-видимому, 1,1-динитро-3,3-диметилбутан (№ 12), т.е. пространственный эффект β -разветвления проявляется в основном в виде энтальпийного вклада. В то же время энтальпия активации наиболее пространственно доступного аниона динитрометана одна из самых низких в данной серии. К сожалению, более детальный анализ термодинамических параметров активации невозможен вследствие значительных погрешностей их определения.

Температурная зависимость констант скоростей протолитических реакций была использована нами для проверки соблюдения изокINETических соотношений в данной серии. Один из методов такой проверки основан на вычислении зависимости между

*) А.С.Космынина и И.В.Целинский, будет опубликовано.

Таблица IV. Температурная зависимость констант скоростей протолитических реакций алифатических динитрометильных соединений.

№ соед	$-\lg k_d^{H_2O}$		ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger энтр.ед.	$\lg k_R^{H_3O^+}$		ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger энтр.ед.
	7°	35°			7°	35°		
2	4.54±0.03	3.19±0.04	18.2±1.0	-11.9±3.5	2.17±0.02	3.22±0.03	14.1±0.6	3.3±2.2
4	3.79±0.02	2.65±0.03	15.4±0.7	-18.6±2.5	1.80±0.01	2.69±0.02	11.8±0.6	-6.0±2.2
8	3.58±0.02	2.25±0.03	17.9±0.7	-9.6±2.5	1.63±0.01	2.70±0.02	14.3±0.4	2.4±1.5
12	4.39±0.03	2.98±0.03	19.3±1.1	-8.2±3.8	0.62±0.02	1.82±0.02	16.1±0.6	4.3±2.0
16	3.16±0.02	1.80±0.02	18.4±0.6	-5.2±2.0	1.57±0.01	2.62±0.01	14.0±0.5	1.0±1.8
20	2.80±0.02	1.55±0.03	16.7±0.7	-9.5±2.5	1.62±0.01	2.68±0.02	14.2±0.6	1.6±2.2
21	2.45±0.02	1.19±0.02	17.0±0.6	-6.9±2.0	1.99±0.01	3.03±0.01	13.9±0.3	2.5±1.0
24	2.89±0.02	1.75±0.02	15.3±0.6	-14.8±2.0	1.51±0.01	2.43±0.01	12.2±0.3	-5.7±1.0
26	2.70±0.02	1.41±0.04	17.4±0.7	-6.5±2.6	1.65±0.01	2.75±0.02	14.6±0.5	3.3±1.7
28	2.72±0.03	1.62±0.04	14.7±1.0	-16.0±3.5	1.47±0.02	2.42±0.02	12.7±0.6	-4.2±2.0
31	2.97±0.03	1.80±0.02	15.7±0.9	-14.0±3.1	1.16±0.02	2.13±0.01	12.9±0.8	-4.9±2.8
42	0.68±0.04	0.51±0.04 ^{а)}	14.1±1.5	-9.2±5.2	2.94±0.03	3.06±0.03 ^{а)}	9.9±1.2	-9.2±4.2
44	2.20±0.04	0.98±0.02	16.4±0.7	-7.6±3.0	1.25±0.03	2.30±0.02	13.9±0.5	-0.9±1.8
50	2.04±0.03	1.07±0.02	13.0±1.6	-19.3±5.6	0.84±0.02	1.70±0.02	11.1±1.3	-12.5±4.5
52	1.88±0.03	0.71±0.02	15.7±0.7	-8.8±2.5	0.95±0.02	2.01±0.02	14.2±0.6	-1.3±2.2
57	1.35±0.03	0.20±0.03	15.4±0.8	-7.4±3.0	0.85±0.02	1.85±0.02	13.4±0.6	-4.7±2.1

а) При 12°

константами скорости при разных температурах. Соответствующие данные для реакций ионизации и рекомбинации приведены в табл. II (уравнения 5 и 6). Как видно, в обоих случаях наблюдается хорошая линейная корреляция, однако в пределы достоверности угловых коэффициентов попадает отношение $T_1/T_2 = 0.91$, а для реакции рекомбинации - и единица. Поэтому изокINETическая температура не может быть найдена из этих данных. Подобно этому, ввиду ограниченности исследованного температурного интервала не представляется возможным рассчитать изокINETическую температуру из зависимости ρ^* от $1/T$, и вопрос о ее существовании остается открытым.

Экспериментальная часть

Фтординитрометан (№ I) синтезирован по способу [9], β -оксиэтил-2,2-динитроэтиловый эфир (№ 44) - аналогично соединению № 43 из I,I,I-тринитроэтана с гликолятом калия в среде метилового спирта. Методы синтеза остальных динитрометильных производных приведены в [2]. Во всех измерениях исходили из калиевых солей I,I-динитропроизводных (за исключением соединений № 25, 31 и 50, представляющих собой цвиттер-ионы), очищенных двух-трехкратной кристаллизацией из воды или водно-спиртовых смесей непосредственно перед измерениями.

Измерение констант скорости рекомбинации производилось на скоростном регистрирующем спектрофотометре аналогично описанному ранее [4]. Расчет констант скорости проводился графически по формуле, приведенной в [4]. Если разница в pK_a динитрометильного соединения и pH раствора была меньше 1.5, вводилась поправка на обратимость реакции - вычисленная величина k_r умножалась на коэффициент α , равный степени завершенности реакции к моменту равновесия:

$$\alpha = \frac{\text{antilog}(pK_a - pH)}{1 + \text{antilog}(pK_a - pH)}$$

Измерение скоростей ионизации динитрометильных соединений методом бромирования основано на том, что скорость взаимодействия динитрокарбанионов с бромом значительно превышает

скорость их рекомбинации с протоном. Таким образом, лимитирующей стадией бромирования является ионизация динитроалкана. Измерения проводились на описанном выше регистрирующем спектрофотометре. В термостатированную с точностью до 0.1° кварцевую кювету, содержащую динитрометильное соединение в водном растворе $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ с рН около 2 и ионной силой 0.10, впрыскивалось эквивалентное количество брома в водном растворе KBr , и замерялась интенсивность проходящего пучка света на длине волны ~ 400 нм. Бромирование в этих условиях протекает необратимо по кинетике реакции первого порядка. Константы скорости ионизации вычислялись графически по вышеуказанной формуле. Обычно они согласовались в пределах 5 – 7 % с рассчитанными из констант скорости рекомбинации и значений pK_a .

Л и т е р а т у р а

1. В.К.Крылов, И.В.Целинский, Л.И.Багал, Реакц. способн. орг. соедин., 6, 959 (1969).
2. И.В.Целинский, А.С.Космынина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, Реакц. способн. орг. соедин., 7, (1970).
3. Г.И.Колесецкая, И.В.Целинский, Л.И.Багал, Реакц. способн. орг. соедин., 6, 387 (1969).
4. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, И.Н.Шохор, Реакц. способн. орг. соедин., 6, 948 (1969).
5. В.И.Словецкий, Л.В.Охлобыстина, А.А.Файнзильберг, А.И.Иванов, Л.И.Бирюкова, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2064.
6. T.N.Hall, J.Org.Chem., 29, 3587 (1964).
7. С.Бенсон, Основы химической кинетики, "Мир", М., 1964, стр. 450.
8. В.М.Беликов, Ю.Н.Белокопъ, Ц.Б.Корчемная, Н.Г.Фалеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 327; В.М.Беликов, Дисс., М., 1968.
9. Л.В.Охлобыстина, В.М.Хуторецкий, А.А.Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 476.

Anions of Dinitromethyl Compounds. XX. Kinetics
of Protolytic Reactions of Aliphatic Dinitro-
methyl Compounds

V.N.Dronov, I.V.Tselinsky

Leningrad Lensoviet Institute of Technology,
Leningrad

Received May 1, 1970

S u m m a r y

The rates of recombination with the proton have been measured spectrophotometrically for a series of aliphatic 1,1-dinitrocarbanions in aqueous solution at 20°C and ionic strength of 0.10. In most cases the observed rates were found to obey a second-order kinetic law, being first order in respect of each reactant

The values of 1,1-dinitroalkanes ionization rate constants ($k_d^{H_2O}$) were evaluated from their pK_a 's and recombination rate constants ($k_R^{H_2O^+}$) though in several cases they were measured independently by means of the bromination method. The latter values in general agreed well with the calculated ones (see Table 1 in the Russian text).

The logarithms of ionization and recombination rate constants were correlated with Taft's σ constants of substituents at the reaction center as well as with pK_a 's of corresponding CH-acids in the Brönsted equation (see Table II and Figs.1-3).

Only fair fits were observed for recombination rates whereas good correlations could be obtained for ionization velocities.

The relative values of the slopes suggest that the extent of bond making is small in the transition state. The same conclusion follows from the effect of ionic strength on recombination rates (see Fig. 4), from which the product of charges in the transition state can be calculated.

1,1-Dinitro compounds deviating from the regression lines represented by Eqs.(1) and (2) may be divided into following

groups: (i) dinitromethane and compounds branched at α -, as well as β -positions, the reasons being variable steric effects; (ii) halodinitromethanes whose deviations are caused by a p- π electron repulsion in the carbanions; (iii) compounds bearing moderately basic heteroatoms in the molecule whose fast reversible protonation gives rise to internal proton transfer to carbanions; (iv) compounds with hardly basic heteroatoms or multiple bonds at β -position for which there is no unequivocal explanation of their deviations.

The recombination rates for several dinitrocarbanions were measured also at 7 and 35°C. These data coupled with the temperature dependence of pK_a 's made it possible to determine the thermodynamic parameters of activation for both forward and reverse protolytic reactions of dinitromethyl compounds (see Table IV).

The temperature dependence of rate constants was used also to check the isokinetic relation in this series. The question of its existence, however, could not be definitely decided upon due to uncertainties in the slopes of equations relating $\log k$'s at different temperatures (see Eqs.(5) and (6) in Table II).

УДК 547.565 + 541.132.3

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ФЕНОЛОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ.

А.П.Крешков, Н.Ш.Алдарова, А.И.Тарасов, В.А.Васнев,
С.В.Виноградова, М.В.Славгородская, Т.И.Митайшвили,
В.В.Коршак

Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений
АН СССР,

Московский ордена Ленина химико-технологический
институт им. Д.И.Менделеева

Поступило 2 мая 1970 г.

Методом потенциметрического титрования в среде диметилсульфоксида при 25° найдены константы диссоциации для 23 пара-, мета- и орто-замещенных фенолов. Получены корреляционные уравнения, связывающие $pK_{a(DMS)}$ фенолов с константами заместителей (σ^- и σ), $pK_{a(H_2O)}$ и химическим сдвигом протона гидроксильной группы (δ_{OH}). При использовании нуклеофильных констант заместителей величина константы реакции ρ оказалась равной $\sim 2,7$. Установление корреляционной зависимости между $pK_{a(DMS)}$ и $\delta_{(DMS)}$ дает возможность быстро оценивать константы диссоциации фенолов.

В настоящее время в препаративной органической химии в качестве реакционной среды начинает широко использоваться диметилсульфоксид (I). В связи с этим нам представлялось интересным определить в этом дипольном апротонном растворителе константы кислотности некоторых пара-, мета- и орто-замещенных фенолов, которые, как известно, являются од-

ними из наиболее распространенных химических реагентов.

Экспериментальная часть

Все использованные в работе фенолы были очищены по известным методикам и их константы соответствовали литературным данным. Величины pK_a указанных веществ оценены методом потенциометрического титрования со стеклянно-хлорсеребряной системой электродов на потенциометре ДПМ-60М. Температура опытов $25^{\circ} \pm 0,5$. Концентрация растворов фенолов не превышала 0,02 моль/л. Мерой кислотности исследуемых веществ служили величины их потенциалов полунейтрализации ($\Delta E_{1/2}$), а стандартом — бензойная кислота (2). В качестве титранта использовался 0,1 н. бензольно-спиртовой (5:1) раствор гидроокиси тетрабутиламмония. Расчет показателя константы кислотности pK_a осуществлялся по несколько модифицированной формуле Гендерсона (3):

$$pK_{Ax} = pK_{Acm} + \frac{E_{cm} - E_x}{0,059}$$

Полученные результаты приведены в таблице I.

Обсуждение результатов

Найденные в данной работе константы диссоциации пара- и мета-замещенных фенолов были использованы нами для установления некоторых корреляционных зависимостей. Так, при оценке влияния химической структуры заместителей, находящихся в пара-положении к гидроксильной группе, как и следовало ожидать, наиболее пригодными оказались нуклеофильные константы заместителей (таблица 2). Полученная для этого случая величина ρ , равная $\sim 2,7$, свидетельствует о влиянии на константу реакции способности растворителя стабилизировать образующийся фенолят-анион посредством водородной связи. Действительно, значение ρ для диссоциации фенолов при 25°C в воде, т.е. в протонном растворителе, способном к такой стабилизации, равно только 2,23 (5). Более отчетливо указанная тенденция наблюда-

ж)
 Константы диссоциации фенолов в диметилсульфоксиде

Таблица I

$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$ где R	$\text{pK}_a^{25^\circ}(\text{DMC})$	$\text{pK}_a^{25^\circ}(\text{H}_2\text{O})$ (4)	Константы заместителей		
			б (7)	б (7,8)	$\delta_{\text{OH}(\text{DMC})}^{(8,9)}$
1	2	3	4	5	6

пара- и мета-замещенные фенолы

1. $n\text{-CH}_3$	14,4	10,14	-0,17	-0,15	9,03
2. $n\text{-F}$	14,0	9,95	0,06	0,005	9,33
3. H	13,7	9,98	0	0	9,23
4. $m\text{-CH}_3$	13,6	10,08	-0,07	-0,07	9,15
5. $n\text{-Br}$	13,2	9,36	0,23	0,25	9,62
6. $m\text{-CH}_3\text{O}$	13,1	9,65	0,12	0,12	9,41
7. $n\text{-Cl}$	12,7	9,38	0,23	(0,25)	9,60
8. $n\text{-COOC}_2\text{H}_5$	12,4	8,50(5)	0,31 ^{жж)}	0,64	10,24 ^{жж)}
9. $m\text{-COOCH}_3$	12,3	-	0,39	0,39	-
10. $m\text{-COCH}_3$	12,3	9,19	0,38	0,38	9,74
11. $m\text{-NO}_2$	12,1	8,40	0,71	0,71	10,27
12. $n\text{-COCH}_3$	11,9	8,05	0,50	0,84	10,28
13. $n\text{-COC}_6\text{H}_5$	11,4	-	0,46	0,83 ^{жжж)}	10,43
14. $n\text{-CHO}$	11,1	7,62	0,22	1,04	10,57
15. $n\text{-NO}_2$	10,1 ^{ххх)}	7,15	0,78	1,24	10,90

орто-замещенные фенолы

16. CH_3	13,5	10,28	-0,17	-0,13	9,10
17. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	13,2	-	-	-0,15	9,07
18. $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	13,2	11,34(6)	-	-0,08	9,17
19. Br	12,7	8,44	0,21	0,55	10,07
20. $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	12,7	-	-	-0,07	9,19

1	2	3	4	5	6
21. Cl	12,5	8,48	0,20	0,50	10,00
22. F	11,9	8,81	0,24	0,29	9,70
23. $\sqrt{O_2}$	10,0	7,23	0,80	1,20	10,37

ж) константы диссоциации найдены с точностью $\pm 0,25$ ед.
 pK_a

жж) приведены данные для n - $COOCH_3$

жжж) вычислено по формуле $\sigma_n^- = 0,720 \Delta \sigma_n - 0,038$ (8)

xxx) литературные данные: а-индикаторный метод,

pK_a^{20-25} = 9,9 (10); б - потенциометрическое титрование, pK_a^{25} = 10,4 \pm 0,3 (11).
 $pK_a^{(DMC)}$

Таблица 2

Корреляционные уравнения, связывающие pK_a^{25} пара- и мета-замещенных фенолов с $pK_a^{25}(H_2O)$, константами заместителей σ и σ^- и $\delta_{OH(DMC)}$ ж)

замещенные фенолы	n	корреляционные уравнения	s	r
пара- и мета-	15	$pK_a^{(DMC)} = 13,7 - 2,66 \sigma^-$	0,3	0,984
пара- и мета-	15	$pK_a^{(DMC)} = 13,5 - 3,46 \sigma$	0,6	0,82
пара- и мета-	13	$pK_a^{(DMC)} = 2,1 + 1,17 pK_{a(H_2O)}$	0,3	0,958
пара-	9	$pK_a^{(DMC)} = 1,4 + 1,26 pK_{a(H_2O)}$	0,3	0,976
пара- и мета-	14	$pK_a^{(DMC)} = 31,6 - 1,94 \delta_{(DMC)}$	0,3	0,959
пара-	10	$pK_a^{(DMC)} = 33,4 - 2,10 \delta_{(DMC)}$	0,3	0,975

n - число коррелируемых точек.

s - стандартная ошибка, r - коэффициент корреляции.

дась при определении констант диссоциации с помощью потенциалов полунейтрализации пара- и некоторых других производных фенола (12). Оказалось, что в случае 2,6-дихлор-пара-замещенных фенолов величина ρ возрастает при переходе от воды (2,55) к метанолу (2,99), хлорбензолу (4,93), диоксану (5,15), бензолу (5,37) и ацетону (5,39). Из этих данных следует, что влияние на ρ диэлектрической постоянной растворителя по сравнению с его способностью образовывать Н-связь с фенолят-анионом существенно меньше.

Аналогичные результаты были получены при определении констант диссоциации бензойных кислот в различных растворителях (13). И в этом случае способность протонных растворителей образовывать Н-связи с карбоксилат-анионом уменьшают константу реакции.

Установление корреляционной зависимости между $pK_{a(DMC)}$ и δ^- уже само по себе подразумевает наличие корреляции между $pK_{a(DMC)}$ и $pK_{a(H_2O)}$. Мы нашли числовую зависимость этих двух величин (таблица 2), так как она может оказаться полезной для перехода от одного типа растворителя к другому, поскольку в литературе, как правило, константы диссоциации фенолов, найденные в органических средах, сопоставляют с константами диссоциации в воде.

С нашей точки зрения очень интересным является факт, показывающий наличие корреляции между $pK_{a(DMC)}$ и химическим сдвигом протона гидроксильной группы (δ_{OH}) фенола в диметилсульфоксиде (таблица 2). Так как в этом растворителе в широком диапазоне концентраций исключается межмолекулярная самоассоциация фенолов, то найденная корреляция дает возможность очень быстро определять $pK_{a(DMC)}$ различных пара- и мета-замещенных фенолов по их $\delta_{OH(DMC)}$.

Л и т е р а т у р а

1. D. Martin, A. Weise, H-J. Niclas, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 318 (1967).
2. S.A. Steuli, *Analyt. Chem.* 30, 1978 (1958).
3. А.М. Шкодин, Л.И. Каркузаки, *Ж. физ. химии*, 33, 2795 (1959).
4. А. Альберт, Е. Сержант, Константы ионизации кислот и оснований, изд. "Химия", М.-Л., 1964, стр. 126.
5. L.A. Cohen, W.M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3397 (1963).
6. C.H. Rochester, *J. Chem. Soc.*, 1965, 4603.
7. Д.А. Жданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. РГУ, 1966, стр.85, 109, 349.
8. M.T. Tribble, J.G. Traunham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 379 (1969).
9. R.J. Quellette, *Canad. J. Chem.* 43, 707 (1965).
10. R.W. Clare, D. Cook, E.G.F. Ko, Y.G. Mac, A.J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1911 (1966).
11. C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 2752 (1967).
12. A. Fischer, G.J. Leary, K.D. Topsom, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 9B, 846 (1967).
13. C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2821 (1968).

Dissociation Constants of Phenols
in Dimethyl Sulfoxide

A.P.Kreshkov, N.Sh.Aldarova, A.I.Ta-
rassov, V.A.Vasnyev, S.V.Vinogradova,
M.V.Slavgorodskaya, T.I.Mitaishvili,
V.V.Korshak

Institute of Element Organic Compounds,
A.S. of the U.S.S.R. ;
Moscow D.I.Mendeleev Institute of Che-
mical Technology, Moscow

Received May 2, 1970

S u m m a r y

The dissociation constants of 23 p-, m-, and ortho-substituted phenols in dimethyl sulfoxide (DMC) at 25°C have been measured using the potentiometric titration method. The correlation equations between quantities such as $pK_{a(DMC)}$ of phenols and the substituent constants (σ^- and σ), $pK_{a(H_2O)}$ and the chemical shift of the proton of the hydroxyl group (δ_{OH}^H) have been established. Making use of the nucleophilic substituent constants the ρ value turns out to be equal to ~ 2.7 . For the convenient estimation of the pK_a value the correlation between $pK_{a(DMC)}$ and $\delta_{(DMC)}$ values can be used.

КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫХ БИСФЕНОЛОВ

В.В.Коршак, А.П.Крешков, С.В.Виноградова,
Н.Ш.Алдарова, В.А.Васнев, Е.Л.Баранов,
М.В.Славгородская, А.И.Тарасов, Т.И.Митайшвили

Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Московский ордена Ленина химико-технологических инсти-
тут им.Д.И.Менделеева

Поступило 2 мая 1970 г.

Методом потенциметрического титрования в ди-
метилсульфоксиде при 25° определены константы кислот-
ности для 19 бисфенолов. Между $pK_{aI(дмс)}$ орто-диза-
мещенных диана и $pK_{a(дмс)}$ соответствующего орто-заме-
щенного фенола найдена удовлетворительная корреляцион-
ная зависимость: $pK_{aI(дмс)} = (0,4 + 0,97 pK_{a(дмс)}) \pm 0,3$;
 $r = 0,971$.

Полученные константы кислотности бисфенолов ис-
пользованы для оценки некоторых результатов высоко-
температурной и низкотемпературной поликонденсаций.
Так, с одной стороны, оказалось, что при взаимодей-
ствии бисфенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот
в дитоллидметане при 180° константы скорости поликон-
денсации уменьшаются с ростом кислотности бисфенолов.
С другой стороны, при проведении поликонденсации в
присутствии триэтиламина при 50° в дихлорэтаноэффе-
циент полимеризации полиарилата увеличивается с
ростом кислотности бисфенола. Эти данные свидетельству-
ют о том, что в присутствии третичных аминов наряду с
нуклеофильным возможен и общий основной катализ.

В настоящее время бисфенолы находят широкое применение для синтеза различных типов полимеров: полиарилатов, поликарбонатов, простых полиэфиров, эпоксидных смол, полиамидоэфиров и др. [1].

Однако при выборе бисфенолов для получения полимеров нет какого-либо единого критерия, позволяющего оценить их реакционную способность. С этой точки зрения удобной мерой для оценки способности фенольного компонента участвовать в поликонденсационном процессе являются константы кислотности фенольных групп (K_a) или их показатели (pK_a). В литературе имеются немногочисленные данные по этому вопросу, которые охватывают небольшое число бисфенолов, что делает невозможным применение таких констант для указанных выше целей.

В данной статье приведены константы кислотности для 19 бисфенолов (таблица I) в среде безводного диметилсульфоксида. Найденные величины использованы нами для интерпретации некоторых результатов синтеза полиарилатов методом высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсации.

Экспериментальная часть

Большинство исследованных в работе бисфенолов было получено в лаборатории гетероцепных полимеров ИХЭОС АН СССР. Все соединения имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Величины pK_a указанных веществ оценены методом потенциометрического титрования по ранее описанной методике при 25° [2]. Концентрация растворов бисфенолов в диметилсульфоксиде не превышала 0,04 моль/л.

Полученные результаты приведены в таблице I.

Таблица I

Константы кислотности бисфенолов, содержащих различные мостиковые группы, и орто-замещенных бисфенолов ^ж

№ пп	Формула	pK_{aI}^{25} (ЛМС)	№ пп	Формула	pK_{aI}^{25} (ЛМО)
I.		11,4	I2.		13,8
2.		12,4	I3.		13,9
3.		12,6	I4.		10,0
4.		13,0			
5.		13,0			
6.		13,0			
7.		13,0	I6.		12,5
8.		13,1	I7.		12,9
9.		13,1	I8.		13,1
10.		13,3			
II.		13,3	I9.		13,6

^ж Константы кислотности найдены с точностью $\pm 0,25$ ед pK_a .
Для бисфенолов №2-II: $\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{aI} = 2,3 \pm 0,3$.

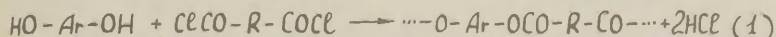
Обсуждение результатов

В данной работе константы ионизации бисфенолов оп-ределены в безводном диметилсульфоксиде (дмс). Посколь-ку различные классы органических соединений, в тсм числе и бисфенолы, хорошо растворимы в этсм диполярном, апро-тонном растворителе, то диметилсульфоксид представляется нам удобной органической средой для оценки кислотных свойств фенольных групп. В дальнейшем для бисфенолов типа $\text{HO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{OH}$, возможно удастся значительно упрос-тить процесс определения $\text{pK}_{\text{aI}}(\text{дмс})$, использовав для этой цели полученное нами корреляционное уравнение, свя-зывающее $\text{pK}_{\text{a}}(\text{дмс})$ пара-замещенных фенолов с величинами их химических сдвигов [2]. В случае неописанных бисфено-лов типа $\text{HO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle^{\text{R}'}-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle^{\text{R}'}-\text{OH}$ для оценки их $\text{pK}_{\text{aI}}(\text{дмс})$ можно использовать $\text{pK}_{\text{a}}(\text{дмс})$ соответствующих орто-замещенных фе-нолов, которые связаны с $\text{pK}_{\text{aI}}(\text{дмс})$ следующей корреляцион-ной зависимостью:

$$\text{pK}_{\text{aI}}(\text{дмс}) = [0,4 + 0,97 \text{pK}_{\text{a}}(\text{дмс})] \pm 0,3; \quad r = 0,971.$$

Полученные в данной работе константы кислотности бисфенолов в первом приближении, вероятно, можно использо-вать для оценки основности и, следовательно, нуклеофиль-ности фенольных групп в реакциях замещения при карбониль-ном атоме углерода.

Характерным примером такой реакции является взаимо-действие фенолов с хлорангидридами карбоновых кислот, при-водящее в случае бифункциональных реагентов к образованию полиарилатов.



Для получения полимера по уравнению реакции 1 требуется или нагревание раствора до 150-200°, или введение в реакционную смесь эквивалентного количества третичного амина.

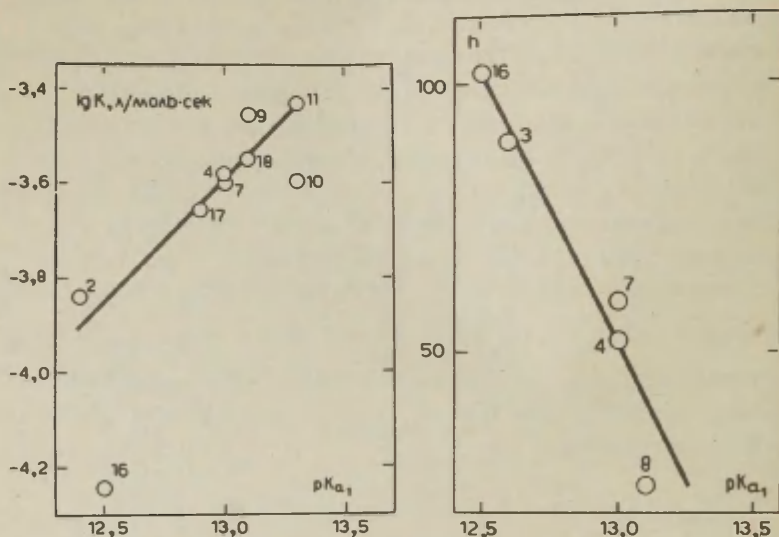


Рис.1 Зависимость констант скорости реакции получения полиарилатов в дитолилметане при 180° [3-5] от $\text{p}K_{a1}$ соответствующих бисфенолов.

Рис.2 Зависимость коэффициента полимеризации полиарилатов, получаемых низкотемпературной поликонденсацией при 50° в дихлорэтане в присутствии триэтиламина, от $\text{p}K_{a1}$ соответствующих бисфенолов. Нумерация на рисунках та же, что и в табл.1 и 2.

В настоящее время известны константы скорости реакции различных бисфенолов с хлорангидридом терефталевой кислоты в диэтилметане, определенные в интервале 160–200° [3–5]. Как видно из рис.1, с ростом кислотности бисфенолов наблюдается уменьшение соответствующих констант скоростей. Небольшое количество данных, полученных в сравнительно узком интервале величин pK_{aI} , делает с нашей точки зрения нецелесообразным нахождение для этого случая корреляционного уравнения, которое бы связывало $\lg k$ и pK_{aI} . Полученный результат является лишь наглядной иллюстрацией того, как с уменьшением основности бисфенола (или с ростом его кислотности) происходит уменьшение скорости нуклеофильного взаимодействия фенольных и хлорангидридных групп.

Противоположное явление наблюдается для низкотемпературной поликонденсации, когда мы проводили синтез полиарилатов в присутствии эквивалентного количества триэтиламина при 50° (Концентрация исходных реагентов в дихлорэтановом растворе составляла 0,2 моль/л). В случае низкотемпературной поликонденсации мы пока еще не определили константы скорости реакции, однако найденные молекулярные веса полиарилатов дают все же возможность оценить скорости взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты и различных бисфенолов. (Выход полиарилатов, получаемых по этому методу, близки к количественному). Можно предположить, что при прочих равных условиях большей скорости реакции будет соответствовать большая величина молекулярного веса полимера. Оказалось, что с ростом кислотности бисфенола происходит увеличение молекулярного веса полиарилатов, синтезированных в идентичных условиях (рис.2).

Будет ли подобная зависимость сохраняться для более широкого интервала значений pK_{aI} , в настоящее время

еще не ясно. Однако сам факт роста молекулярного веса полиарилата, происходящий с ростом кислотности бисфенола, очевиден. Помимо приведенных выше данных об этом свидетельствуют и другие полученные нами результаты. Так, например, совместная поликонденсация фенолфталеина с этиленгликолем и с водой показала на значительно большую реакционную способность фенольных групп, кислотность которых значительно выше, чем у гликоля и воды. Эти данные говорят о том, что в случае низкотемпературной поликонденсации наряду с нуклеофильным возможен и общий основной катализ.

Таким образом, из рассмотренных в настоящей работе результатов видно, что знание констант кислотности бисфенолов открывает большие возможности как с точки зрения интерпретации полученных данных, так и с точки зрения априорной оценки поликонденсационного процесса. В дальнейшем нами предполагается получить корреляционные уравнения, которые позволили бы вычислить константы кислотности бисфенолов в различных средах.

Литература

1. Итоги науки, Химия и технология синтетич.высокомолек.соед. вып.8, Гетероцепные полимеры, М., изд. "Наука", 1966.
2. В.В.Коршак, А.П.Крешков, С.В.Виноградова, Н.Ш.Алдарова, А.И.Тарасов, М.В.Славгородская, В.А.Васнев, Т.И.Митайшвили, Этот журнал, в печати.
3. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, В.А.Панкратов, Д.Р.Тур, ДАН СССР, 164, 563 (1965).
4. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Ю.В.Миронов, П.М.Валецкий, Изв.АН СССР, сер.хим., 1966, 245.
5. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, А.Н.Баскаков, ДАН СССР, 174, 849 (1967).

Acidity Constants of Some Bisphenols

V.V.Korshak, A.P.Kreshkov, S.V.Vinogradova, N.Sh.Aldarova, V.A.Vasnyev, M.V.Slavgorodskaya, A.I.Tarassov, T.I.Mitaishvili

Institute of Element Organic Compounds,
A.S. of the U.S.S.R.;
Moscow D.I.Mendeleev Institute of Chemical Technology, Moscow

Received May 2, 1970

S u m m a r y

The dissociation constants of 19 bisphenols in dimethyl sulfoxide at 25°C have been measured using the potentiometric titration method. Between the $pK_a(\text{DMC})$ values of ortho-substituted diene and corresponding ortho-substituted phenol a correlation equation

$$pK_a(\text{DMC}) = 0.4 + 0.97 pK_a(\text{DMC}) \pm 0.3$$

($r = 0.971$) has been formulated.

The acidity constants obtained could be used for the estimation of some results of the high and low temperature polymerization. For instance, it turned out that, on the one hand, in the interaction of bisphenyls with chloroanhydrides of dicarboxylic acids in ditolylmethane at 180°C the rate of polymerization decreases with increasing acidity of bisphenols. On the other hand, in the presence of triarylamine at 50°C in dichloroethane the polymerization coefficient of polyarylate increases with the increasing acidity of bisphenols. These facts show that in the presence of tertiary amines besides the nucleophilic catalysis the general basic catalysis can occur as well.

СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИДОВ И ЭФИРОВ.

III. О применимости корреляционного анализа при изучении кислотно-катализируемых реакций.

Е.Д.Беляев, Л.И.Котляр, Л.М.Тимохина.

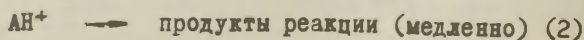
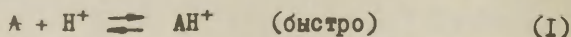
Сибирский технологический институт
Красноярск

Поступило 8 мая 1970 г.

В среде хлорной кислоты при $t = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ изучена кинетика кислотного гидролиза замещённых фенилсульфаминовых кислот. Проведён корреляционный анализ при различных концентрациях хлорной кислоты. Величина ρ в зависимости от концентрации хлорной кислоты изменяется от 1,0 до 3,3, причём в области малых концентраций кислоты и в концентрированной кислоте наблюдается тенденция к постоянству величины ρ .

Полученные экспериментальные данные подтверждают теоретические выводы о применимости корреляционного анализа в тех случаях, когда константа скорости носит сложный характер.

В работе /1/ теоретически рассмотрены возможности корреляционного анализа в тех случаях, когда эффективная константа скорости носит сложный характер. Примером таких реакций являются реакции кислотного гидролиза, протекающие по схеме:



В общем случае эффективная константа скорости выражается следующим образом:

$$K_{\text{эфф.}} = \frac{K^0 / H^+ /}{/H^+ / + K_a}$$

где K_a — константа основности реагента А;

K^0 — константа скорости превращения протонизованной формы AH^+ .

В соответствии с положениями вышеуказанной работы, корреляционный анализ имеет физический смысл в двух крайних случаях:

а) при $/H^+ / \ll K_a$

$$\lg K_{\text{эфф.}} = \lg \frac{K^0}{K_a} + (\rho - \rho_1) \sigma$$

где ρ — относится к лимитирующей стадии, а ρ_1 — к равновесной стадии;

б) при $/H^+ / \gg K_a$

$$\lg K_{\text{эфф.}} = \lg K^0 = \lg K^0 + \rho \sigma$$

Таким образом, величины ρ и ρ_1 , столь важные для характеристики механизмов реакций, могут быть определены путём использования значений $K_{\text{эфф.}}$, полученных в граничных условиях.

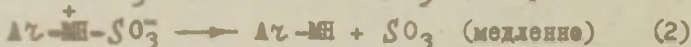
Однако эти выводы не подвергались экспериментальной проверке, и ряд авторов [2,3,4] при изучении реакций кислотного гидролиза, молча относит полученные значения к лимитирующей стадии реакции.

Для практической проверки положений работы [1] нами

был подробно изучен кислотный гидролиз ряда замещённых фенилсульфаминовых кислот в хлорной кислоте различных концентраций. Как было показано нами ранее /5/, зависимость $\lg k_{\text{эф.}}$ от концентрации кислоты носит колоколообразный характер, типичный для процессов, протекающих с участием воды в лимитирующей стадии. Данные, полученные авторами /2/, также свидетельствуют о механизме А-2. Кроме того, указанные авторы, измерив скорость кислотного гидролиза ряда замещённых фенилсульфаминовых кислот в 0,09 М соляной кислоте при 75°C, определили значение ρ реакции равное +0,95 ($Z = 0,984$).

Механизм кислотного гидролиза соединений строения:

$\text{Ar}-\text{M}-\text{SO}_3\text{H}$, где М = О /3/, NH /2/, S /7/, выглядит следующим образом:



Причём в одних случаях вода участвует в лимитирующей стадии, а в других нет.

Нетрудно показать, что в случае участия воды в лимитирующей стадии реакции, указанные выше положения относительно границ применимости корреляционного анализа остаются в силе.

Последовав кинетику гидролиза фенилсульфаминовых кислот строения $\text{x}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{SO}_3\text{H}$, где $\text{x} = \text{OCH}_3; \text{CH}_3; \text{H}; \text{Cl}$, мы получили результаты, приведённые на рис. I(a) и в таблице I.

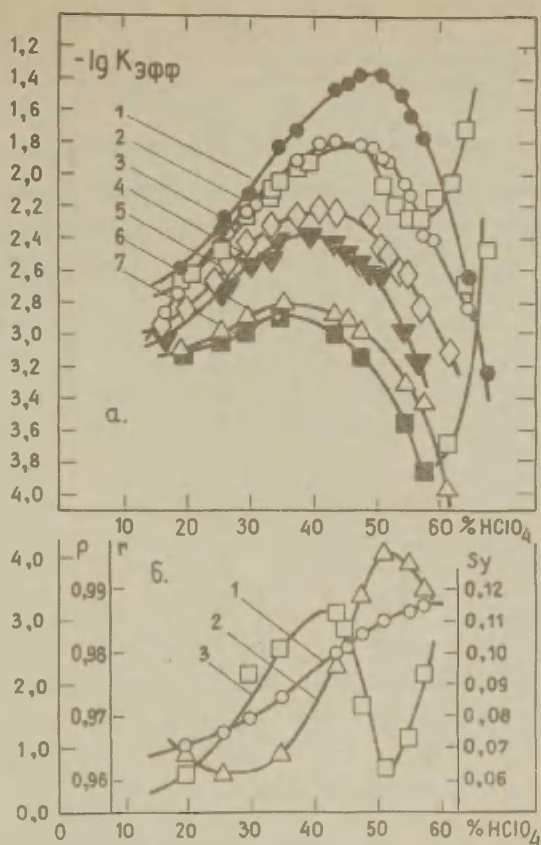


Рис. I.

- а) Зависимость $-\lg K_{\text{эфф}}$ от концентрации хлорной кислоты для соединений строения: $x\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_3\text{H}$, где $x = \text{m-Cl} - 1$; $\text{p-Cl} - 2$; $\text{m-OCH}_3 - 3$; $\text{H} - 4$; $\text{m-CH}_3 - 5$; $\text{p-CH}_3 - 6$; $\text{p-OCH}_3 - 7$.
- б) Зависимость величин $\rho - 1$; $\gamma - 2$; $S_y - 3$ от концентрации кислоты (табл. 2).

Таблица I.

N	HClO ₄ % вес.	$-\lg K_{\text{эфф.}}$						
		<i>n</i> -OCH ₃	<i>n</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	H ^{x)}	<i>m</i> -OCH ₃	<i>n</i> -Cl	<i>m</i> -Cl
1	19,4	3,12	3,09	2,92	2,84	2,66	2,69	2,55
2	25,3	3,05	2,94	2,73	2,62	2,48	2,46	2,34
3	29,6	2,97	2,87	2,58	2,43	2,25	2,23	2,13
4	34,8	2,88	2,81	2,40	2,29	2,04	2,01	1,82
5	43,3	2,99	2,87	2,40	2,20	1,80	1,79	1,46
6	45,6	3,07	2,90	2,48	2,20	1,80	1,80	1,42
7	47,5	3,14	2,97	2,55	2,24	1,82	1,80	1,37
8	51,1	3,33	3,11	2,62	2,45	2,06	1,89	1,37
9	54,3	3,55	3,34	2,97	2,63	2,22	2,05	1,52
10	57,3	3,86	3,42	3,25	2,84	2,28	2,29	1,77

x) Значения $-\lg K_{\text{эфф.}}$ для незамещённой фенилсульфаминовой кислоты взяты из работы /5/.

Полученные данные позволили провести корреляционный анализ значений $K_{\text{эфф.}}$, измеренных в среде 19,4; 25,3; 29,6; 34,8; 43,3; 45,6; 47,5; 51,1; 54,3; 57,3% хлорной кислоты. Результаты анализа приведены в таблице 2 и на рис. 1(б). Проанализируем их. Прежде всего следует отметить что зависимость коэффициента корреляции γ от концентрации кислоты проходит через минимум, а стандартного отклонения S_y — через максимум. Падение величины γ и увеличение ве-

личины S_y в крепких кислотах может быть отнесено к аномальному поведению мета- и параметоксифенилоульфаминовых кислот в этой области кислотностей. Следует отметить, что даже в промежуточной области величины Σ и S_y имеют значения, соответствующие хорошей корреляции.

Зависимость величины ρ (использовались обычные значения σ Гаммета) от кислотности среды носит характер, напоминающий сигмоидную кривую. В области слабых и концентрированных кислот наблюдается тенденция к постоянству величины ρ . В слабых кислотах величина $\rho = 0,5 \div 0,9$, а в крепких — $3,3 \div 3,5$. Как было указано выше, величина ρ , полученная в крепких кислотах, может быть отнесена к лимитирующей стадии, тогда как в слабых кислотах она представляет разность $\rho - \rho_i$. Отсюда ρ равновесной стадии для нашего случая равно $-2,4 \div -3,0$. Интересно отметить, что эта величина близка к величине ρ ионизации анилинов $-2,7$ /6/, что является подтверждением ионизации фенилсульфаминовых кислот по азоту.

Что же касается величины ρ , полученной авторами /2/, то она представляет собой разность $\rho - \rho_i$. Аналогичное заключение можно сделать относительно величины $\rho = 0,5$, определенной для архисульфатов /4/; в разбавленной HCl .

Для дополнительной проверки положения равновесия (I) нами было определено значение pK_a для параметоксифенилсульфаминовой кислоты (рис. 3). Для менее основного соединения, что представляло больший интерес, эта попытка оказалась

безуспешной вследствие протекающей реакции гидролиза.

Таблица 2.

N	%HCl	ρ	z	S_y	$\lg K_o$
I	19,4	1,06	0,964	0,062	-2,88
2	25,3	1,24	0,961	0,074	-2,70
3	29,6	1,47	0,956	0,093	-2,54
4	34,8	1,78	0,964	0,101	-2,38
5	43,3	2,50	0,978	0,113	-2,29
6	45,6	2,62	0,981	0,107	-2,31
7	47,5	2,80	0,989	0,083	-2,38
8	51,1	3,00	0,996	0,063	-2,48
9	54,3	3,16	0,994	0,075	-2,74
10	57,3	3,24	0,990	0,093	-2,89

Величина $pK_a = -1,6 \pm 0,2$ свидетельствует о том, что в 50 % хлорной кислоте это соединение ионизовано на 99 %.

Из рис. I видно, что в крепких кислотах пара- и метаксифенилсульфаминовые кислоты ведут себя аномально, обнаруживая новый подъём скорости реакции. Можно предположить что последнее обусловлено либо протонизацией метоксильных групп, акцепторные свойства которых при этом возрастает, либо проявлением механизма A-I.

Таблица 3.

Зависимость $-\lg K_{\text{эф.}}$ от температуры при различных концентрациях хлорной кислоты для параметилфенил-сульфаминовой кислоты:

	19,64 % H ₂ O ₄			35,00 % H ₂ O ₄			57,25 % H ₂ O ₄		
N	t °C	$-\lg K_2$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	t °C	$-\lg K_2$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	t °C	$-\lg K_2$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
1	45	1,94	24,2 ± 1,3	25	2,80	24,6 ± 0,5	40	2,72	25,5 ± 0,6
2	50	1,71		30	2,48		50	2,15	
3	55	1,48		40	1,89		55	1,88	
4	60	1,19		50	1,40		60	1,66	

Таблица 4.

Зависимость $-\lg K_{\text{эф.}}$ от температуры при различных концентрациях хлорной кислоты для параметоксифенил-сульфаминовой кислоты:

	29,86 % H ₂ O ₄			54,71 % H ₂ O ₄		
N	t °C	$-\lg K_2$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	t °C	$-\lg K_2$	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
1	50	1,63	23,4 ± 0,8	50	2,11	25,4 ± 1,2
2	55	1,42		55	1,82	
3	60	1,18		60	1,62	
4	65	0,93		65	1,33	

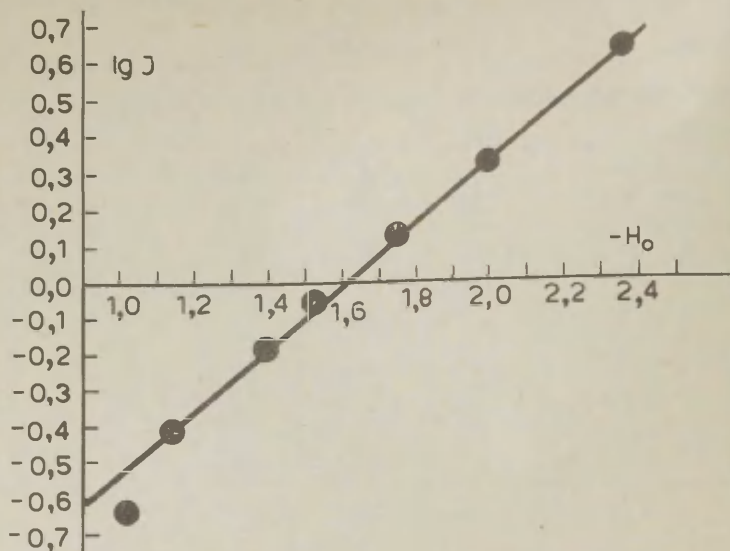


Рис. 2.

Зависимость логарифма ионизационного отношения от функции кислотности Гаммета для пара-метоксифенилсульфаминовой кислоты. $pK_a = -1,62 \pm 0,20$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Измерение скорости гидролиза проводилось при температуре $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ по методике, описанной в работе /5/, эффективная константа скорости вычислялась по уравнению необратимых мономолекулярных процессов. Так как гидролиз фенилсульфаминовых кислот с донорными заместителями протекает очень медленно, для пара-метокси- и пара-метилфенилсульфаминовых кислот были определены энергии активации. Данные по определению энергий активации в хлорной

ислоте различных концентраций приведены в таблицах 2 и 3. Константы скорости вышеупомянутых соединений определялись при температуре 50°C с последующей экстраполяцией на 25°. Энергии активации в кислотах различных концентраций определялись линейной интерполяцией.

Константа основности пара-метоксифенилоульфаминовой кислоты определялась при комнатной температуре спектрофотометрическим методом на длине волны 285 мμ. Как видно из рис.2, ионизация данного соединения хорошо описывается функцией кислотности H_0 .

Погрешности при определении констант скорости не превышали 10 %.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций," Изд. "Химия," Л-д, 1967.
2. E.L. Skott, W.I. Spillane, Chem. and Ind., 47, 1999(1967).
3. J.L. Kice, J.M. Anderson, J.Am. Chem. Soc., 88, 5242, (1966).
4. G.N. Burkhardt, W.G. Ford, E. Singleton, J.Am. Chem. Soc., 17, (1936).
5. Е.Д.Беляев, Л.М.Котляр, Б.А.Пораф-Кониц, К.А.Серкова, Реакционная способность органических соединений, 5, Вып. 4, 1033.(1968)
6. "Справочник химика," т. III, Изд. "Химия" М. 1967.
7. J.L. Kice, J.M. Anderson, H.F. Pawloweki, J. Am. Chem. Soc., 88, 5245, (1966).

Structure, Properties, and Reactions of Amides
and Esters. III. On the Applicability of Corre-
lation Analysis in the Investigation on Acid
Catalyzed Reactions

E.Yu.Belayev, L.I.Kotlar, L.M.Timokhina

Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk

Received May 8, 1970

S u m m a r y

The kinetics of acid hydrolysis of some substituted phe-
sulfamic acids in HClO_4 of 20% to 65% at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ has been
studied. A correlation analysis over the whole acidity range
(making use of the usual Hammett's ρ constants) has been
carried out. It has been observed that the ρ value depends
on the acid concentration and covers the range of 1.0 to 3.3
units showing the tendency to be constant at low and high
acid concentrations. For the rate-determining step the ρ
value of +3.3 and for the pre-equilibrium step the ρ value
of -2.6 have been found. The data obtained are in accordance
with the theory (see Table 4 and Fig. 2 in the Russian text).

СОЧЕТАНИЕ АДДИТИВНОЙ СХЕМЫ С ЛСЭ ДЛЯ РАСЧЕТА
ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
III. УЧЕТ КОНФОРМАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АМИНАХ
И ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗИНАХ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДДИТИВНЫХ
ВКЛАДОВ ДЛЯ N-N, C-N И N-N СВЯЗЕЙ.

В.А. Пальм, Н.Д. Лебедева

Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР.

Государственный институт прикладной химии,
г. Ленинград

Поступило 10 мая 1970 г.

Обсуждается возможность применения конформационных представлений, разработанных применительно к алканам, для расчета энтальпий образования первичных, вторичных и третичных аминов и замещенных гидразинов. Предложены схемы конформационных I-4-взаимодействий для конформационных центров C-N и N-N с учетом участия неподеленной электронной пары азота в конформационных отталкиваниях. Показано, что конформационное I-4-отталкивание между неподеленной электронной парой азота и атомом водорода соизмеримо со соответствующим отталкиванием между двумя атомами водорода. Подтверждено, что для конформационных центров C-N и N-N интенсивность I-4-отталкивания между атомами водорода существенно превышает таковое между атомами водорода и углерода или азота. Осуществлена статистическая обработка экспериментальных данных по теплотам образования аминов в газообразном и жидком состояниях, согласно разным вариантам возможных конформационных гипотез. Предложены наиболее вероятные значения комбинаций аддитивных вкладов связей и конформационных

параметров для I-4-отталкивания около центров C-N и N-N. Установлено, что энергий аналогичных конформационных взаимодействий увеличивается, в зависимости от центра конформационного взаимодействия, в последовательности C-C, C-N и N-N.

Измерена энтальпий образования диэтилизопропилами-на и установлено присутствие для этого соединения существенной дополнительной конформационной составляющей, связанной с α -разветвлением скелета, более чем вдвое превышающей аналогичную величину для алканов.

Приводятся уравнения и численные значения параметров, позволяющих вычислять энтальпий образования аминов и замещенных гидразинов в газообразном и жидком состояниях.

В первом сообщении I этой серии была приведена схема расчета энтальпий образования алканов, исходя из аддитивных вкладов для C-H и C-C связей и учета соответствующих конформационных составляющих. Полученные при этом результаты были затем использованы в целях количественной оценки аддитивной и конформационной составляющих для углеводородных фрагментов в моно- и полифункциональных производных алканов². При этом оказалось, что из термохимических данных для алканов в принципе невозможна точная оценка различных типов конформационных отталкиваний по-отдельности¹. Это затрудняет однозначную оценку конформационной составляющей в энтальпий образования для ненасыщенных углеводородных фрагментов более сложных молекул, поскольку имеется возможность для нескольких альтернативных гипотез, названных нами конформационными гипотезами^{1,2}. В работе² нами была сделана попытка произвести выбор наиболее правдоподобной конформационной гипотезы, исходя из результатов корреляций с величинами σ^* соответствующих значений индукционных составляющих ΔH_{ind}° для полуфункциональных соединений. ΔH_{ind}° вычислялись как разности между экспериментальной величиной ΔH° и суммой аддитивной и конформационной составляющих.

Основное различие между возможными неформальными конформационными гипотезами заключается в интерпретации величины $A_{I5} = 2a_{CH}^{I4} + a_{HH}^{I5}$ и аналогичных величин для конформационных взаимодействий между более удаленными (не пространственно, а в смысле числа изолирующих атомов в соответствующем фрагменте углеродного скелета) атомами. (см. ¹). Поскольку, из данных для алканов, I-4 отталкивание между атомами H и C не может быть отделено от соответствующего I-5 отталкивания между двумя атомами водорода, то на этой основе нельзя ничего сказать о величинах a_{CH}^{I4} и a_{HH}^{I5} по-отдельности. В принципе возможны два предельных варианта, согласно которым либо первое, либо второе из них равно нулю, а также промежуточные случаи. Гипотеза $a_{CH}^{I4} = 0$ (№ 1) означает предположение, что атомы углерода не способны участвовать в конформационных отталкиваниях типа I-4 при скошенном расположении соответствующих атомов, и все конформационные взаимодействия обусловлены различными отталкиваниями между атомами водорода. Гипотеза $a_{HH}^{I5} = 0$ (№ 2) соответствуетсылке, что имеет место I-4-отталкивание между атомами H и C, а I-5 отталкивание между двумя атомами водорода не имеет места^{*}.

В соответствии с гипотезой № 1, при расчете конформационной составляющей для функциональных производных алканов, функциональная группа приравнивается "пустому месту" и из конформационной энергии для соответствующего структурного фрагмента (см. табл. 2 из¹) вычитается член типа A_{I5} , учитывающие конформационные взаимодействия, формально связанные с участием атомов углерода, непосредственно связанных с данным фрагментом, при вхождении последнего в состав алкана. Например, из конформационной энергии для фрагмента CH_3CH_2- , равной 3,49 ккал/моль, необходимо вычесть энергию, равную $4a_{CH}^{I4} = 4 \cdot 0,58 = 2,32$ ккал/моль и т.д. .

Согласно гипотезе № 2 можно было бы также поступить только с тем описанием способов, с дальнейшим уточнением дополнительных конформационных взаимодействий с участием

^{*}На моделях возможность такого отталкивания предсказывается, если два соседних конформационных центра имеют конфигураций ϵ_1 и ϵ_2 .

функциональной группы. Однако ниже под гипотезой № 2 будет пониматься более конкретное допущение, согласно которой первый атом функциональной группы, с точки зрения способности к конформационным взаимодействиям, приравнивается к атому углерода, сохраняя посылку $a_{\text{HH}}^{\text{I5}} = 0$.

Очевидно, что, по своей сущности, гипотеза № 2 более формальна и единственным ее преимуществом является уменьшение числа вновь вводимых эмпирических конформационных постоянных.

Гипотеза № 1, напротив, может быть в определенном смысле отождествлена с принятием промежуточного варианта, допускающего отличие от нуля обоих слагаемых в A_{I5} , но без явного учета 1-5 отталкиваний между атомами водорода.

Ниже ссылки на гипотезы № 1 и № 2 следует понимать только в том смысле, что в случае первого, при расчете конформационной составляющей углеводородной части молекул, производится вычитание вышеупомянутых членов, а в случае второго используются значения конформационных энергий для соответствующих углеводородных фрагментов, вычисленные по данным для алканов, без каких-либо дополнительных поправок (то есть, используются числа из табл. 2 в¹).

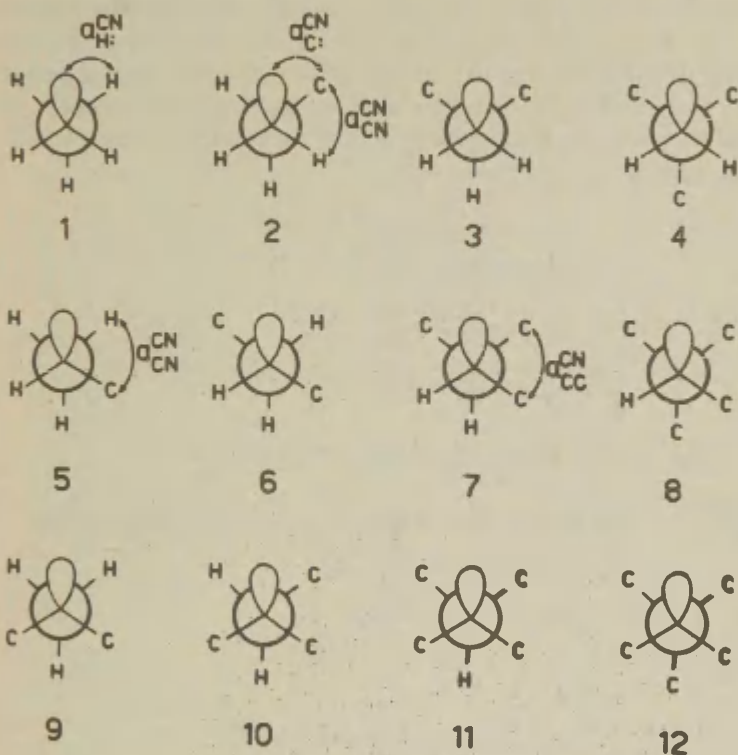
Конформационные модели для аминов и гидразинов.

Безуспешные попытки корреляций энтальпий образования аминов и метилзамещенных гидразинов, учитывая только конформационные взаимодействия между атомами, натолкнули нас на предположение о существенной роли неподеленных электронных пар азота в конформационных взаимодействиях. В связи с этим для атома азота мы предлагаем ввести следующую конформационную модель:



Эта модель во всех отношениях аналогична с конформационной моделью sp^3 углеродного атома, за исключением того, что, вместо одной σ -связи и соответствующего связанного атома, присутствует σ -орбиталь, занятая "облаком" заряда неподеленной электронной пары.

В соответствии с этой моделью, в аминах возможны следующие варианты конформационного взаимодействия вокруг связи C—N в качестве центра такого взаимодействия:



Эти варианты написаны для тех поворотных изомеров, которые имеют основания считать наиболее стабильными. Суждения о стабильности основаны на следующей гипотезе об относительных величинах энергий I-4 оттапливания: $a_{\text{H:}}^{\text{CN}} \geq a_{\text{HH}}^{\text{CN}} > a_{\text{C:}}^{\text{CN}} \approx a_{\text{CH}}^{\text{CN}} > a_{\text{CC}}^{\text{CN}}$. Эта гипотеза обоснована частично результатами, полученными для алканов^I, частично же предварительными результатами обработки данных для аминов.

С учетом энтальпии образования осевой C-N связи, но (в целях удобства расчетов) без вкладов остальных связей, указанным структурным фрагментам можно приписать определенные вклады в энтальпию образования соответствующих азотосодержащих соединений. При записи выражений для этих вкладов удобно принимать в качестве искоемых комбинаций величин, вычисление которых по отдельности не оказывается возможным. Таких комбинаций четыре:

$$X_1 = \Delta H_{\text{CN}}^{\circ} + 2a_{\text{C:}}^{\text{CN}} + 4a_{\text{CC}}^{\text{CN}}$$

$$X_2 = a_{\text{H:}}^{\text{CN}} - a_{\text{C:}}^{\text{CN}}$$

$$X_3 = a_{\text{HH}}^{\text{CN}} - a_{\text{CC}}^{\text{CN}}$$

$$X_4 = a_{\text{CH}}^{\text{CN}} - a_{\text{CC}}^{\text{CN}}$$

Сами вклады имеют следующие значения:

А фраг-
мента

Выражение для вклада в энтальпию образования

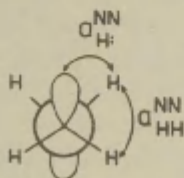
- | | |
|----|----------------------------|
| 1. | $X_1 + 2X_2 + 4X_3$ |
| 2. | $X_1 + X_2 + 3X_3 + X_4$ |
| 3. | $X_1 + 2X_3 + 2X_4$ |
| 4. | $X_1 + 4X_4$ |
| 5. | $X_1 + 2X_2 + 2X_3 + 2X_4$ |
| 6. | $X_1 + X_2 + X_3 + 3X_4$ |
| 7. | $X_1 + X_3 + 2X_4$ |
| 8. | $X_1 + 2X_4$ |

фраг-
мента

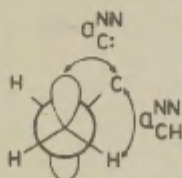
Выражение для вклада в энтальпию образования

9.	$X_1 + 2X_2$	$+ 4X_4$
10.	$X_1 + X_2$	$+ 3X_4$
11.	X_1	$+ 2X_4$
12.	X_1	

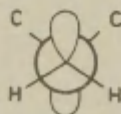
Для гидразина и его метилзамещенных добавляются следующие варианты конформационного взаимодействия вокруг связи N-N



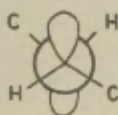
13



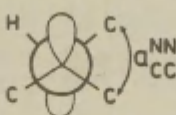
14



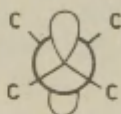
15



16



17



18

Обозначим комбинации величин:

$$X_5 = \Delta H_{NN}^{\circ} + 4a_{C:}^{NN} + 2a_{CC}^{NN}$$

$$X_6 = a_{H:}^{NN} - a_{C:}^{NN}$$

$$X_7 = a_{HH}^{NN} - a_{CC}^{NN}$$

$$X_8 = a_{CH}^{NN} - a_{CC}^{NN}$$

Учитывая ΔH_{NN}° , но с вычетом ΔH° для всех остальных связей, вклады в энтальпию образования, присущие этим структурным фрагментам, могут быть представлены следующим образом:

№ фраг- мента	Выражение для вклада в энтальпию образования
13.	$X_5 + 4X_6 + 2X_7$
14.	$X_5 + 3X_6 + X_7 + X_8$
15.	$X_5 + 2X_6 + 2X_8$
16.	$X_5 + 2X_6 + 2X_8$
17.	$X_5 + X_6 + X_8$
18.	X_5

По аналогии со сказанным для аминов, следует отметить, что величины, приведенные в ^I в качестве H_{CC}° , $a_{HH}^{I4} = a_{HH}^{CC}$ и $a_{CH}^{I4} = a_{CH}^{CC}$, в действительности представляют следующие комбинации:

$$\Delta H_{CC}^{\circ} + 6a_{CC}^{CC}; a_{HH}^{CC} - a_{CC}^{CC} \text{ и } a_{CH}^{CC} - a_{CC}^{CC}.$$

Равенство нулю величины, обозначенной в ^I как a_{CC}^{I4} и равной, по существу, разности $a_{CC}^{I4} - a_{CC}^{I4}$, тривиально. Когда же a_{CC}^{I4} не оказывается равной нулю, то это следует приписать конформационным взаимодействиям типа I-5 в случае наличия α -разветвления углеродного скелета.

Кроме указанных конформационных взаимодействий, в аминах и гидразинах добавляются еще I-4 отталкивание между атомами Н и Н и между С и Н.

Обозначим $X_9 = a_{\text{NH}}^{\text{CC}} - a_{\text{CC}}^{\text{CC}}$, $X_{10} = a_{\text{NH}}^{\text{CN}} - a_{\text{CC}}^{\text{CN}}$. Величинами $X_{11} = a_{\text{NC}}^{\text{CC}} - a_{\text{CC}}^{\text{CC}}$ и $X_{12} = a_{\text{NC}}^{\text{CN}} - a_{\text{CC}}^{\text{CN}}$ пренебрегаем.

Методика и результаты обработки экспериментальных данных

Использованные при расчетах экспериментальные значения энтальпий образования аминов и метилзамещенных гидразинов, вместе с соответствующими литературными ссылками, приведены в таблицах 5 и 6, помещенных в конце настоящей статьи.

Данные для аминов обрабатывались отдельно и полученные при этом результаты были учтены при рассмотрении гидразинов. Обработка проводилась по методу наименьших квадратов. Вычисления проводились на ЭВМ "Урал-4", согласно программе, разработанной в вычислительном центре ТГУ для решения корреляционно-статистических задач по уравнениям, представляющим любые частные случаи многопараметровой полилинейной зависимости³. Особенностью этой конкретной программы является обязательное присутствие свободного члена. Эта особенность представляет некоторое затруднение при совместной обработке данных для первичных, вторичных и третичных аминов, если при этом желательно "принудительное" отсутствие свободного члена. Последнее может быть достигнуто, если предварительно разделить все уравнения для вторичных аминов на два, а для третичных — на три. В таком случае в качестве свободного члена должен появиться X_1 .

Общий вид использованного корреляционного уравнения был следующий:

$$\Delta \Delta H^\circ = X_0 + p_1 X_1 + p_2 X_2 + p_3 X_3 + p_4 X_4 + p_9 X_9 \quad (1)$$

Здесь величина $\Delta \Delta H^\circ = \Delta H^\circ - \Delta H_{\text{add}}^\circ$, где ΔH° экспериментальное значение энтальпии образования для данного соединения, $\Delta H_{\text{add}}^\circ$ — составляющая для углеводородной части молекулы (сумма вкладов для C-H связей и конформационных отталкивания по всем углеводородным фрагментам), вычисленная по той или иной конформационной гипотезе. В величину $\Delta H_{\text{add}}^\circ$ включена также сумма энтальпий образования N-H связей.

ΔH_{NH}° приравнивалась одной трети энтальпии образования аммиака: $\Delta H_{NH}^{\circ}(г) = -3,78$ и $H_{NH}^{\circ}(жидк) = -5,11$ ккал/моль. Такая процедура аналогична вычислению ΔH_{CH}° как одной четверти от энтальпии образования метана и диктуется исходным постулатом о строгой аддитивности "истинных" электронных энергий связей.

Величины x_1 в (1) обозначают кратности соответствующих x_1 для данного конкретного амина, и зависят от числа С-Н связей и учитываемых конформационных 1-4 отталкиваний. Система уравнений типа (1) решалась по отдельности, исходя из каждой конформационной гипотезы, причем делались различные дополнительные допущения относительно величин X_2 , X_3 и X_4 .

Беря за основу одну из упомянутых гипотез, испытывались три разных упрощенных варианта:

а. Конформационное взаимодействие вокруг центра С-Н принимаются равными аналогичным взаимодействиям вокруг центра С-С. Исходя из этого принимается, что $X_3 = a_{NH}^{CC} - a_{CC}^{CC} = 1,09$ ккал/моль и $X_4 = a_{CH}^{CC} - a_{CC}^{CC} = 0,60$ ккал/моль^{кк}.

б. Принимается, что $X_2 = X_3 = X_{2,3}$.

с. В дополнение к предыдущему допущению принимается, что $X_4 = 0,5X_3 = 0,5X_{2,3}$, по аналогии с соотношением соответствующих величин в алканах.

Ниже конкретные комбинации исходных гипотез с этими дополнительными вариантами упрощений обозначаются через № 1а, № 1б, № 1с, № 2а, № 2б и № 2с соответственно.

Статистическая обработка данных по каждой из конформационных гипотез проводилась с учетом разного числа членов в правой части уравнения (1) или модификаций последнего согласно упрощенным вариантам б и с. Во всех случаях данные для первичных, вторичных и третичных аминов обрабатывались совместно^{кк}.

* Для последней величины выбрано наибольшее возможное значение, округленное до десятых ккал/моль.

** Обработка данных для каждой из упомянутых групп аминов по отдельности показала, что таким путем нельзя прийти к каким-либо существенным дополнительным выводам.

При вычислениях все величины ΔH° округлялись до десятых ккал/моль. X_0 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и X_9 округлены до сотых и даны также ккал/моль. Стандартные отклонения σ округлялись до сотых ккал/моль, корреляционные коэффициенты r — до четвертого знака после запятой.

Поскольку точки для аминов № 16 (газовая фаза) и 19 (жидкая фаза) существенно отклоняются от поверхностей регрессии, то все выводы сделаны на основе обработки данных для набора аминов, из числа которых упомянутые соединения были исключены.

Данные для гидразинов не могут быть подвергнуты корреляционной обработке, если при этом считать неизвестными X_6 , X_7 и X_8 , поскольку эти величины не выступают в соответствующей системе уравнений в качестве независимых друг от друга переменных. Наряду с X_5 , в качестве независимых переменных могут быть вычислены величины:

$$X_{13} = 2X_6 + X_7$$

$$X_{14} = X_6 + X_8$$

Соответствующее корреляционное уравнение имеет следующий вид:

$$\Delta \Delta H^\circ = X_5 + r_{13} X_{14} + r_{14} X_{15} \quad (2)$$

Результаты, полученные для аминов, представлены в таблицах 1 и 2. В эти таблицы не включен ряд вариантов, характеризующихся плохими статистическими показателями. К таким относится № 1а независимо от того, наложено ли предварительно условие $X_0 = 0$, или нет. Также ухудшаются показатели корреляций для всех вариантов при $X_0 = 0$, если пренебречь какими-либо из числа величин X_3 , X_4 и X_9 .

Величины $\Delta \Delta H^\circ$ для гидразинов рассчитывались исходя из результатов обработки данных для аминов согласно варианту № 1с ($X_0 = 0$) для газообразного состояния. Дополнительно принималось, что $X_{10} = X_4 = 0,5 X_{2,3}$. Поскольку для обоих изомерных диметилгидразинов значения X_{13} и X_{14} одни и те же (см. таблицу 6), то для гидразинов получается четыре независимых уравнения с тремя неизвестными, если пользоваться

Таблица I

Результаты обработки данных для аминов. Условие $X_0 = 0$ не введено

Гипо-теза	№ ва-рианта	Сос-тояние	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_9	σ	R
№ 1	1	г	4,58 $\pm 1,34$	7,47 $\pm 1,26$	1,69 $\pm 0,65$	-0,09 $\pm 0,54$	-0,11 $\pm 0,42$	-0,05 $\pm 0,29$	0,64	0,9976
		ж	6,19 $\pm 1,04$	6,84 $\pm 0,99$	0,42 $\pm 0,49$	0,41 $\pm 0,43$	0,43 $\pm 0,33$	0,33 $\pm 0,22$	0,48	0,9981
	2	г	4,95 $\pm 0,32$	6,75 $\pm 0,17$	1,74 $\pm 0,11$	-	-	-	0,48	0,9981
		ж	6,67 $\pm 0,34$	6,41 $\pm 0,25$	1,35 $\pm 0,25$	-	-	-	0,51	0,9883
№ 2	3	г	4,64 $\pm 0,45$	4,91 $\pm 0,32$	2,75 $\pm 0,15$	-	-	-	0,65	0,9965
		ж	6,46 $\pm 0,34$	4,64 $\pm 0,25$	2,30 $\pm 0,12$	-	-	-	0,51	0,9974

Таблица 2

Результаты обработки данных для аминов.
Условие $X_0 = 0$ задано предварительно

Гипо- теза	№ ва- рианта	Сос- тояние	X_1	X_2 или $X_{2,3}$	X_3	X_4	X_9	σ	R
№ 1	1	Г	2,64 $\pm 1,05$	1,73 $\pm 0,62$	2,18 $\pm 0,24$	1,47 $\pm 0,27$	0,45 $\pm 0,26$	0,44 (0,64)	0,9697
		Ж	0,61 $\pm 1,37$	1,37 $\pm 0,80$	2,96 $\pm 0,31$	2,08 $\pm 0,36$	0,64 $\pm 0,34$	0,58 (0,86)	
№ 1b	2	2	2,37 $\pm 0,93$	2,08 $\pm 0,17$	-	1,35 $\pm 0,18$	0,60 $\pm 0,10$	0,43	0,9687
		Ж	-0,34 $\pm 1,32$	2,63 $\pm 0,25$	-	1,65 $\pm 0,26$	1,15 $\pm 0,15$	0,62	0,9541
№ 1c	3	Г	4,63 $\pm 0,61$	1,73 $\pm 0,13$	-	-	0,49 $\pm 0,09$	0,41 (0,49)	0,9700
		Ж	2,09 $\pm 0,57$	2,26 $\pm 0,12$	-	-	1,04 $\pm 0,09$	0,38 (0,60)	0,9813

Таблица 2 (продолжение)

Гипо- теза	№ ва- рианта	Сос- тояние	X_1	X_2 или $X_{2,3}$	X_3	X_4	X_9	\bar{X}	R
№ 2	4	Г	2,42 $\pm 0,84$	1,85 $\pm 0,18$	2,19 $\pm 0,23$	1,48 $\pm 0,25$	-	0,48 (0,80)	0,9775
		Ж	0,49 $\pm 0,88$	0,92 $\pm 0,19$	3,20 $\pm 0,25$	2,37 $\pm 0,26$	-	0,50 (0,93)	0,9726
№ 2b	5	Г	2,98 $\pm 0,65$	1,77 $\pm 0,18$	-	1,30 $\pm 0,18$	-	0,48	0,9755
		Ж	4,28 $\pm 1,38$	1,82 $\pm 0,29$	-	1,14 $\pm 0,38$	-	1,03	0,8889
№ 2c	6	Г	4,61 $\pm 0,39$	1,74 $\pm 0,11$	-	-	-	0,49 (0,83)	0,9726
		Ж	5,37 $\pm 0,67$	1,68 $\pm 0,19$	-	-	-	0,85 (1,17)	0,9191

усредненным значением $\Delta H^\circ = 33,4$ ккал/моль* для диметилгидразинов. Статистическая обработка этих данных, при наличии только одной степени свободы, вряд ли показательна. Однако следует отметить факт, что эти уравнения совместны с точностью до 0,1 ккал/моль и приводят к значениям искомых величин, приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Результаты обработки данных для газообразных гидразина и его метилзамещенных, согласно уравнению 2.

Параметр	Значение в ккал/моль
X_5	23,5
X_{I3}	7,0
X_{I4}	3,2
$X_{6,7}$	2,33*
X_8	0,87*

*Вычислены исходя из предпосылки, что $X_6 = X_7 = X_{6,7}$.

Данные для аминов в жидком состоянии обрабатывались также с точки зрения сопоставления теплот испарения. Величины $\Delta \Delta H^\circ$, рассчитанные согласно гипотезам № 1 и № 2, для ряда аминов более положительны в жидком состоянии, причем соответствующие составляющие $\Delta \Delta H^\circ_{\text{исп.}} = \Delta \Delta H^\circ_{\text{ж}} - \Delta \Delta H^\circ_{\text{г}}$ в теплотах испарения имеют определенную тенденцию зависеть от типа аминов, становясь более отрицательными при переходе от первичных к вторичным и от вторичных к третичным ам-нам: $1,3 \pm 0,5$, $0,2 \pm 0,7$ и $-0,9 \pm 0,8$ ккал/моль, соответственно.

*Значения $\Delta \Delta H^\circ$ для № 3 и 4 из таблицы 6 равны 30,7 и 29,1 ккал/моль соответственно.

Аналогичная величина для гидразинов имеет отрицательный знак и равна $-1,3 \pm 0,5$ ккал/моль, причем не наблюдается какой-либо тенденции изменения этой величины по мере уменьшения количества Н-Н связей.

Интерпретация полученных результатов.

Раздельный количественный учет вкладов всех различных конформационных составляющих в величины ΔH° встречается с методическими трудностями двоякого рода. С одной стороны приходится ввести достаточно большое количество подгоняемых под эксперимент эмпирических постоянных. С другой стороны, получаемые при этом системы уравнений содержат переменные, определенным образом зависящие друг от друга, что в принципе исключает вычисление вкладов отдельных связей и элементарных конформационных составляющих в "чистом" виде. По этой причине выше были приведены в качестве исконых X_1 , X_2 и т.д. определенные комбинации этих величин. Оценка ΔH° связей и величин типа a в чистом виде возможно только исходя из каких-то дополнительных допущений и, по этой причине, с неизбежностью остается проблематичной*.

Имея в виду эти затруднения, необходимо очень четко оговорить те критерии, пользуясь которыми из числа всевозможных гипотез и вариантов отбираются наиболее правдоподобные. Нам кажется, что для данного случая можно сформулировать следующие критерии:

I. Аддитивные вклады для энтальпий образования отдельных связей должны быть универсально применимы. Другими словами, недопустимо пользоваться различными значениями для одной и той же связи, в зависимости от подтипа структур.

* Речь идет о вычислении этих величин из энтальпий образования. Этим, конечно, не исключается принципиальная возможность их определения, пользуясь другими, независимыми от рассматриваемого методами.

2. Одни и те же конформационные параметры, вычисленные из данных для газообразного и жидкого состояний, должны совпадать в пределах погрешности.

3. Все конформационные составляющие должны характеризоваться положительным знаком, поскольку они соответствуют энергиям отталкивания.

4. Следует ожидать аналогию между относительными значениями однотипных конформационных взаимодействий (в смысле природы отталкивающихся атомов) около различных центров взаимодействия.

5. Энтальпия образования данной связи для жидкого состояния должна быть более отрицательной или, по крайней мере, совпадать в пределах погрешности с таковой для газовой фазы.

6. Следует отдавать предпочтение корреляциям с более выгодными статистическими показателями: с минимальными значениями стандартных отклонений и погрешностей отдельных искомых параметров и максимальной величиной коэффициента корреляции.

7. Различные упрощающие гипотезы, уменьшающие число неизвестных, следует считать правоподобными, если они не слишком противоречат результатам соответствующей более многопараметровой корреляции и, приводя, естественно, к увеличению числа статистических степеней свободы, не сопряжены с существенным увеличением стандартного отклонения и стандартных погрешностей искомых коэффициентов корреляционного уравнения.

8. Тенденции изменения статистических показателей корреляций для газообразного и жидкого состояний не должны резко различаться друг от друга, при соответственном изменении испытываемых вариантов. То есть, улучшение показателей для газообразного состояния должно сопровождаться улучшением и для жидкого состояния.

9. Следует остерегаться придавать особое значение многопараметровым зависимостям даже с хорошими статистическими показателями, если величины типа p_1 в уравнении (1) хотя и в строгом смысле функционально не зависят друг от друга, но все же между ними наблюдается достаточно высокая степень корреляции.

Критерий I.- 5., а также 8., имеют физическое обоснование, поскольку они отражают принцип аддитивности "истинных" вкладов, независимость конформационных взаимодействий от агрегатного состояния и их "отталкивательное" содержание и, наконец, увеличение или, по меньшей мере, неизменность отдельных составляющих межмолекулярного притяжения при переходе из газообразной в конденсированную фазу.

Первое обстоятельство, которое бросается в глаза для аминов, это - наличие заведомо отличного от нуля свободно-го члена во всех случаях, когда условие $X_0 = 0$ не было задано заранее. Одновременно это сопровождается неотличимостью от нуля всех конформационных параметров, за исключением X_2 (см. таблицу I).

Свободному члену X_0 можно дать интерпретацию, если допустить, что энтальпия образования ΔH_{NH}° N-H связи в аминах не равна таковой в аммиаке. В таком случае

$$X_0 = 3 \Delta H_{NH}^\circ$$

$$\text{и } X_1 = \Delta H_{CN}^\circ + 2a_{C:}^{CN} + 4a_{CC}^{CN} - \Delta H_{NH}^\circ$$

где ΔH_{NH}° - разность $\Delta H_{NH}^\circ(\text{амины}) - \Delta H_{NH}^\circ(NH_3)$. Однако такое допущение противоречит критерию I.

Кроме того, при этом плохо соблюдаются также критерий 2. и 4. (равенство нулю X_3 и X_4 не находит аналогии в случае алканов).

С точки зрения критерия 9., следует обратить внимание на степень корреляции между n_1 или n_2 и n_3 , n_4 и n_9 из уравнения (I). Соответствующая обработка этих величин приводит к следующему результату:

$$n_1 = - (0,94 \pm 0,21) + (0,43 \pm 0,04)n_3 + (0,34 \pm 0,02)n_4 + (0,11 \pm 0,02)n_9; \quad s = 0,16, \quad R = 0,9826$$

$$n_2 = - (1,15 \pm 0,41) + (0,70 \pm 0,09)n_3 + (0,62 \pm 0,04)n_4 + - (0,27 \pm 0,04)n_9; \quad s = 0,31, \quad R = 0,9843$$

Этими корреляциями объясняется как появление значительных свободных членов X_0 в корреляциях из таблицы I, так и возможность формального объединения одних величин типа X_1 с другими,

что приводит к видимости равенства нулю величин X_3 , X_4 и X_9 из таблицы I. Наложение условия $X_0 = 0$ в существенной мере нарушает указанные корреляционные зависимости между параметрами типа X_1 . Тем не менее, при многопараметровых вариантах остается определенная возможность "перераспределений" между X_2 , X_3 , X_4 и X_9 . В связи с этим, пока вряд ли имеет смысл попытаться добиться при определении относительных численных значений этих параметров большей точности, чем это достигается принятием допущения С. С другой стороны, при введении условия $X_0 = 0$, варианты №1, №1б, №1с, №2, №2б и №2с образуют для газовой фазы достаточно совместную совокупность. Однако во всех случаях совпадение значений конформационных параметров, вычисленных из данных для газообразного и жидкого состояний, оставляет желать лучшего.

При оценке статистических показателей для вариантов с $X_0 = 0$ следует иметь в виду, что значения \bar{v} , полученные непосредственно из корреляционной обработки данных, занижены, по сравнению с величинами \bar{v} для вариантов с $X_0 \neq 0$. Это связано с тем, что при введении условия $X_0 = 0$, уравнения типа (1) для вторичных аминов делились на 2, а для третичных аминов — на 3. Поэтому, в целях сопоставления, надо пользоваться значениями \bar{v} из таблицы 2, приведенными в скобках. Эти величины рассчитаны после предварительного умножения соответствующих индивидуальных отклонений для вторичных и третичных аминов соответственно на 2 и на 3. По указанной же причине значения R также занижены.

Исходя из всего сказанного, имеются основания считать вариант №1с при $X_0 = 0$ наиболее обоснованным как с физической, так и со статистической точек зрения. Хотя, согласно варианту №1 ($X_0 = 0$) условия $X_2 = X_3$ и $X_4 = 0,5X_3$ соблюдаются не очень точно, однако, имея в виду критерии 9., следует пока предпочесть корреляцию с меньшим числом эмпирических параметров, тем более, что последняя характеризуется несколько лучшими статистическими показателями.

Данные для жидкого состояния могут быть интерпретированы исходя из величин $X_{2,3}$ и X_9 для газа и зависимости $\Delta \bar{H}_{исп}^\circ$ от типа аминов. При соблюдении критерия 2, и полной аддитив-

ности вкладов связей, величины $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ должны равняться $n_1(-\Delta H^\circ_{\text{исп}}(\text{CN}))$, где $\Delta H^\circ_{\text{исп}}(\text{CN})$ — вклад связи C-N в теплоту испарения. Найденные выше значения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ для первичных, вторичных и третичных аминов не удовлетворяют этому условию, согласно которому $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ не может быть положительным числом. Остается предположить, что в $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ отражается также относительное ослабление водородных связей в аминах, по сравнению с аммиаком. В таком случае вычисленное из $H^\circ_{\text{NH}_2(\text{ж})}$ значение $\Delta H^\circ_{\text{N-H}(\text{ж})}$ представляется слишком отрицательным для аминов и можно записать следующее соотношение:

$$\Delta H^\circ_{\text{исп}} = 3\Delta_{\text{NH}} + n_1(-\Delta H^\circ_{\text{исп}}(\text{CN}) - \Delta_{\text{NH}})$$

Здесь через Δ_{NH} обозначена величина ослабления водородной связи для аминов, считая на одну связь N-H. Для указанных величин получаются следующие значения:

$$\Delta_{\text{NH}} = 0,65 \pm 0,25 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{исп}}(\text{CN}) = -0,3 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$$

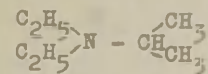
Это приводит к значениям $\Delta H^\circ_{\text{NH}(\text{ж})} = -5,46 \pm 0,25 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta H^\circ_{\text{C-N}(\text{ж})} = -4,3 \pm 0,9 \text{ ккал/моль}$.

Используя эти величины и значения $X_{2,3}$ и X_9 из таблицы 2 (вариант 3) для газообразного состояния, можно вычислить $\Delta H^\circ_{\text{ж}}$ аминов № I–I8 со средне-квадратической погрешностью, равной 0,66 ккал/моль. Точка для диэтилизопропиламина (№ I9) отклоняется от рассчитанного таким образом значения на +5,8 ккал/моль.

Как видно из результатов применения уравнения (2), данные для гидразинов интерпретируются исходя из тех же конформационных представлений, которые были введены для алканов и аминов. При этом конформационные постоянные для центра N-H несколько больше аналогичных величин для центра C-N, за исключением постоянных X_8 и X_4 , которые получаются равными друг другу. В то же время для жидких гидразинов не возникает необходимости допустить ослабление водородной связи по сравнению с аммиаком и для расчета соответствующих величин ΔH° надо дополнительно ввести только одно новое постоянное — теплоту испарения для связи N-N, равное $1,3 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$, или, что эквивалентно этому, соответствующее значение

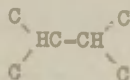
теплоты образования этой связи для жидкого состояния.

Отмеченное выше отклонение (более 9 в) рассчитанного значения ΔH° диэтилизопропиламина от вычисленного, исходя из данных для других аминов, нельзя считать случайным. Положительный знак этого отклонения может быть связан с присутствием дополнительной конформационной составляющей, не учтенной при вычислениях. Такая составляющая может быть обусловлена α -разветвлением, по аналогии с влиянием α -разветвления в алканах^I (сравни структуры I и II):



+5,8 ккал/моль

I



+2,55 \pm 0,20 ккал/моль

II

Однако абсолютное значение этой величины существенно больше величины α_{22} для алканов^I. Насколько такое повышенное, по сравнению с алканами, влияние разветвления скелета характерно для третичных аминов вообще, можно решить лишь после получения соответствующего дополнительного экспериментального материала.

Отклонение точки для триэтиламина (№ I6) в газовой фазе можно отнести за счет экспериментальной неточности теплоты испарения. Значение $\Delta \Delta H^\circ_r$ для триэтиламина почти на 2 ккал/моль более положительно, чем для трипропиламина и трибутиламина, хотя все эти амины характеризуются одинаковыми значениями n_2, n_3, n_4, n_9 и должны обладать близкими значениями $\Delta \Delta H^\circ$, что и имеет место для № I7 и I8 и для всех трех в жидком состоянии.

По результатам^I и настоящей работы можно предложить в качестве наиболее обоснованных значений конформационных параметров и аддитивных вкладов величины, приведенные в таблице 4.

Использованные данные

При расчетах использовались экспериментальные значения энтальпий образования аминов и метилзамещенных гидразинов, приведенные в таблицах 5 и 6 соответственно.

Таблица 4

Значения комбинаций конформационных параметров и аддитивных вкладов связей, рассчитанные из энтальпий образования алканов, аминов и гидразинов.

Комбинация параметров	Значение в ккал/моль	Комбинация параметров	Значение в ккал/моль
$\Delta H_{CC}^{\circ} + 6a_{CC}^{CC}$	0,00 (г) ¹	$a_{HH}^{CC} - a_{CC}^{CC}$	1,09 ¹
	0,00 (ж) ¹	$a_{CH}^{CC} - a_{CC}^{CC}$	0,50 ¹
$\Delta H_{CN}^{\circ} + 2a_{C:}^{CN} + 4a_{CC}^{NN}$	$4,63 \pm 0,61$ (г)	$a_{HH}^{CN} - a_{CC}^{CN}$	$1,73 \pm 0,13$ ***
	$4,33 \pm 0,91$ (ж)	$a_{H:}^{CN} - a_{C:}^{CN}$	$1,73 \pm 0,13$ ***
$\Delta H_{NH}^{\circ} + 4a_{C:}^{NN} + 2a_{CC}^{NN}$	23,5 (г)	$a_{CH}^{CN} - a_{CC}^{CN}$	$0,87 \pm 0,07$ ***
	$22,2 \pm 0,5$ (ж)	$a_{NH}^{CN} - a_{CC}^{CN}$	0,87
ΔH_{CH}°	-4,47 (г) ¹	$a_{HH}^{NN} - a_{CC}^{NN}$	2,33 ****
	-4,96 (ж) ¹	$a_{H:}^{NN} - a_{C:}^{NN}$	2,33 ****
ΔH_{NH}°	-3,68 (г)	$a_{CH}^{NN} - a_{CC}^{NN}$	0,87 ****
	-6,11 (ж) *		
	$-5,46 \pm 0,25$ (ж) **		

*Для NH_3 , гидразина и замещенных гидразинов.

**Для первичных и вторичных аминов.

***С точностью соблюдения упрощения с.

****Принимая $a_{HH}^{NN} - a_{CC}^{NN} = a_{H:}^{NN} - a_{C:}^{NN}$

Таблица 5

Экспериментальные значения энтальпий образования аминов и значения конформационных чисел n_2 , n_3 , n_4 и n_9 из уравнения (I)

№ п. п.	Соединение	ΔH° ккал/моль		Лит. ссылки	$\Delta H_{исп}^{\circ}$ ккал/моль	n_2	n_3	n_4	n_9
		газ	жидк.						
1.	CH_3NH_2	-5,5	-11,3 ^{III}	5	5,8	2	4	0	0
2.	$CH_3CH_2NH_2$	-11,2	-17,5 ^{III}	5	6,3	1	3	1	2
3.	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	-16,8 \pm 0,13	-24,3 \pm 0,13	6	-	1	3	1	2
4.	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	-22,5	-30,5 \pm 0,3	7	-	1	3	1	2
5.	$(OH_3)_2OH-NH_2$	-20,0 \pm 0,19	-26,8 \pm 0,16	6	-	0	2	2	4
6.	$CH_3CH_2(CH_3)CH-NH_2$	-25,4	-32,9 \pm 0,25	7	-	0	2	2	4
7.	$(CH_3)_3C-NH_2$	-28,9 \pm 0,15	-36,2 \pm 0,2	6	-	0	0	4	6
8.	$(CH_3)_2NH$	-4,5 \pm 0,30	-10,5 \pm 0,2	8	-	4	4	4	0
9.	$(CH_3CH_2)_2NH$	-18,1 \pm 0,4	-25,4 \pm 0,3	9	-	2	4	2	4
10.	$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	-27,4 \pm 0,3	-37,3 \pm 0,2	10	-	2	4	2	4
11.	$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	-37,8 \pm 0,3	-49,3 \pm 0,2	10	-	2	4	2	4
12.	$[(OH_3)_2CH]_2NH$	-34,4 \pm 0,3	-42,6 \pm 0,2	10	-	0	2	4	8
13.	$[(CH_3)_2CH-CH_2]_2NH$	-41,9 \pm 0,3	-52,2 \pm 0,2	10	-	2	4	2	2

Таблица 5 (продолжение)

п.п.	Соединение	H° ккал/моль		Лит. ссылки	H ⁴ исп. ккал моль	n ₂	n ₃	n ₄	n ₉
		газ	жидк.						
14.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	-41,2	-51,6	11	-	1	3	3	6
15.	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-4,8 ^{±0,3} ^{III}	-10,5 ^{±0,2}	9	5,7	6	0	12	0
16.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-21,7 ^{III}	-30,5 ^{±0,13}	12	8,9	3	0	9	6
17.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-38,2 ^{III}	-49,4 ^{±0,19}	12	11,2	3	0	9	6
18.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-53,2 ^{III}	-67,4 ^{±0,26}	12	14,2	3	0	9	6
19.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-	-36,1 ^{±0,02}	эта работа		2	0	8	8

^{III} Рассчитано из ΔH° для газа и $\Delta H^\circ_{\text{исп.}}$

^{**} Рассчитано из ΔH° для жидкости и $\Delta H^\circ_{\text{исп.}}$

Таблица 6

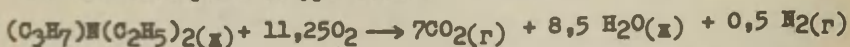
Экспериментальные значения теплот образования гидразина и метилзамещенных гидразинов

№ п.п.	Соединение	H° ккал/моль		Лит. ссылка	n ₁₃	n ₁₄
		газ	жидк.			
1.	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	22,8	12,1	13	2	0
2.	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$	22,5	12,8	14	1	1
3.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$	19,7	11,3	15	0	2
4.	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$	21,5	12,1	14	0	2
5.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NHCH}_3$	19,2	(10,3) ^ж	16	0	1
6.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	(16,1) ^ж	(7,7) ^ж	—	0	0

*Вычислено согласно уравнению (2) с использованием данных из таблиц 2(вариант 3) и 3.

Экспериментальная часть

Энтальпия образования диэтилизпропиламина определялась из реакции сгорания, протекающей в калориметрической бомбе в избытке кислорода по уравнению:



Исследуемый продукт был изготовлен на кафедре органической химии ЛГУ алкилированием диэтиламина 2-подпропаном и очищен трехкратной перегонкой на колонке с числом теоретических тарелок 20. $T_{кип}$. 108,6/767,8 мм. $d_4^{20} = 0,74642$, $n_D^{20} = 1,40764$ *. Чистота образца проверялась термографически I_7 и составляла 99,9 моль %.

Теплота сгорания измерялась в калориметре с изотермической оболочкой и самоуплотняющей бомбой емкостью 280 мл конструкции МГУ. Аппаратура и методика измерений описаны I_8 .

Тепловое значение калориметрической системы определялось путем сжигания эталонной бензойной кислоты. Теплота сгорания бензойной кислоты при 25° принята равной 6318,1 кал/г при взвешивании в вакууме (1 ккал = 4,1840 дж.) Средняя величина теплового значения калориметрической системы составила $2983,0 \pm 0,8$ ккал/г по результатам восьми определений.

Правильность работы калориметра проверена путем сжигания вторичного эталона — янтарной кислоты. Получено при 25° и 30 атм $3020,0 \pm 0,8$ кал/г, литературная величина $3019,6 \pm 0,9$ кал/г I_9 . Изменение температуры калориметра измерялась ртутным термометром с точностью $3 \cdot 10^{-4}$ градуса.

Начальная температура калориметра составляла $25,0 \pm 0,3^\circ C$, температура оболочки устанавливалась на $0,4^\circ$ выше конечной температуры калориметра и поддерживалась постоянной с точностью $0,003^\circ$. В бомбу помещали 1 мл воды, поджигание образца осуществлялось железной проволокой от сети постоянного тока напряжением 12 в. Давление кислорода, очищенного от горючих примесей 20 составляло в бомбе 30 атм.

Из за летучести диэтилизпропиламин сжигался в ампулах из

* Авторы выражают благодарность Сергеевой З.И. за предоставление образца.

тереленовой пленки с теплотой сгорания (средняя из 13 опытов) $5462,1 \pm 3,5$ кал/г. Герметичность ампул контролировалась по массе при испытании под их давлением 30 атм. в течение 30 мин. Поскольку диэтилизопропиламин горел со взрывом, то для обеспечения нормального горения было использовано вазелиновое масло. Запаянная ампула с исследуемым веществом помещалась в тереленовый мешок с отвешенным количеством вазелинового масла и быстро запаивалась.

Оптимальное соотношение между исследуемым и вспомогательными веществами подбиралось в предварительных опытах. Теплота сгорания вазелинового масла определялась в отдельной серии опытов и составляла $10973,2 \pm 2$ кал/г (средние из 6 определений).

Теплота сгорания вычислялась по формуле:

$$\Delta U = \frac{w(t + \Delta t) - \sum q}{m}$$

где w — тепловое значение калориметрической системы (кал/град), $(t + \Delta t)$ — исправленный подъем температуры с поправкой на теплообмен,

$\sum q$ — сумма поправок на теплоту горения железной проволоки, вазелинового масла и теплоту образования азотной кислоты.

m — масса диэтилизопропиламина с учетом поправки на потерю веса в воздухе.

Энтальпия сгорания одного моля вещества при стандартных условиях вычислялась по формуле: $\Delta H_{\text{сгор.}} = \Delta U + \Delta nRT$, где Δn — изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции сгорания.

Стандартная энтальпия образования ΔH° вычислялась исходя из следующих значений энтальпий образования воды и CO_2 :

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = -94,0518 \text{ ккал/моль} \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -68,314 \text{ ккал/моль}$$

Из результатов калориметрических опытов, приведенных в таблице 7, рассчитаны следующие значения стандартных энтальпий сгорания и образования:

$$\Delta H_{\text{сгор.}}^\circ = -1203,75 \pm 0,02 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H^\circ = -36,11 \pm 0,02 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 7

Результаты калориметрических опытов

№ пп	Навеска г	Подъем т-ры, гр.	Общее к-во тепла, кал	Сумма по- равок, кал	ΔU кал/г
1.	0,11394	1,3256	3954,32	2766,10	-10428,5
2.	0,10883	1,2385	3694,49	2559,52	-10428,8
3.	0,09735	1,1350	3385,75	2370,53	-10428,5
4.	0,14177	1,5428	4602,23	3123,72	-10428,9
5.	0,14116	1,4686	4380,89	2909,85	-10421,0*
				среднее	-10428,7 [±] 0,2

* При вычислении среднего это значение не учитывалось.

Л и т е р а т у р а

1. В.А. Пальм, Н.Д. Лебедева, этот сборник, 6, № 1(19), 61, (1969).
2. Н.Д. Лебедева, В.А. Пальм, Н.М. Гутнер, этот сборник, 6, № 1(19), 84 (1969).
3. А.Р. Ихер, Ю.К. Кихо, этот сборник, 2, № 2(4), 108 (1965).
4. R.R. Dreisbach, Physical propert. chem. Compounds, Washington, (1961).
5. H.A. Skinner, J. Chem. Soc., 4396 (1962).
6. N.K. Smith, W.D. Good, J. Chem. Eng. Data, 4, № 12, 472 (1967).
7. F.W. Evans, H.A. Skinner, Trans. Farad. Soc., 55, 399 (1959).
8. J. Jaffe, J. Res. Bur. Stand., 65A, № 1, 71 (1961).
9. L. Medard, M. Thomas, Mem. poudres, 34, 42 (1952).
10. Н.Д. Лебедева, Ю.А. Катин, Г.А. Ахмедова, ЖТХ, в печати

11. M. Perris, J. Chem. Eng. Data, 2, 22 (1964).
12. Н.Д. Лебедева, ЖФХ, II, 2725 (1966).
13. М.Х. Карапетян, М.Л. Карапетян, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, "Химия", М., 1968, стр. 173.
14. J.C. Aston, J. Am. Chem. Soc., 74, 2484 (1954).
15. T.M. Donovan, J. Phys. Chem., 64, № 2, 281 (1960).
16. V.H. Diebler, J. Am. Chem. Soc., 81, 68 (1959).
17. W.M. Smith, Recueil trav. chim., 75, 1309 (1956).
18. Н.Д. Лебедева, ЖФХ, II, 2648 (1964).
19. R.C. Wilhoit, D. Stiao, J. Chem. Eng. Data, 9, 4 (1964).
20. С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев, Термохимия ч. II, изд. МГУ, (1966).

Combination of the Additivity Principle with
LFER for Calculation of Formation Enthalpies
of Organic Compounds. III. Taking into Account
of Conformational Interactions for Amines and
Substituted Hydrazines and Estimation of Ad-
ditive Contributions of N-H, C-N, and N-N
Bonds

V.A.Palm, N.D.Lebedeva

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.;
State Institute of Applied Chemistry, Lenin-
grad

Received May 10, 1970

S u m m a r y

The conformational ideas applied in previous publi-
cations of this series^{1,2} have been modified to be suitable
for the correlating of the formation enthalpies of primary,
secondary, and tertiary amines, and substituted hydrazines.

Satisfactory results can be obtained if the lone elec-
tron pair of the nitrogen atom is included in the scheme
of the conformational 1-4 repulsions, only. Treating this
lone electron pair like an additional bond the conforma-
tional model of the nitrogen atom, analogous to that one
for sp^3 carbon atom, has been introduced and the different
possible conformational situations around C-N and N-N bonds
as the centres of conformational 1-4 interactions have been
derived (see the Russian text: schemes 1-12 are related to
the C-N bond and schemes 13-18, to the N-N bond; the corres-
ponding repulsion energies are denoted by $a_{H:}^{CN}$, etc., the
superscript citing the interaction centre and the subs-
cript, the interacting atoms in gauche-position
towards each other; $:$ is the symbol of the lone electron
pair). From the formation enthalpy data only certain com-

binations of the additive bond enthalpies and conformational terms could be calculated, namely $X_1 - X_{10}$ as defined in Russian text. For each conformational situation the respective term in enthalpy composed from the C-N or N-N bond enthalpy and conformational terms has been defined (see Russian text, the numbers of the respective conformational situations are used).

The enthalpy data for amines from Table 5 were treated statistically using different types of preliminary simplifications. The least square multy-regression analysis employing the respective computer program has been carried out on the basis of the Eq. (1) (by n_1, n_2 , etc. the numbers of terms X_1, X_2 , etc. involved are denoted). It has been concluded that the best results can be obtained if the preliminary requirement $X_0 = 0$ is introduced and the simplifications $X_2 = X_3 = X_{2,3}$ and $X_4 = 0.5 X_{2,3}$ postulated. The results of this statistical treatment are listed in Tables 1 and 2. To obtain the satisfactory results for liquid amines the different value of the N-H bond enthalpy as compared with the value calculated from the ΔH° for NH_3 has to be used, reflecting the lower intensities of the hydrogen bonds for amines. The data from Table 6 for hydrazine and its methyl substitutes were not a subject for the statistical analysis as there remains only one statistical degree of freedom. The results for amines and Eq. (2) have been used and the combined quantities X_{13} and X_{14} have been calculated (see the Russian text). The results are listed in Table 3. As the most reliable estimations the values of different combinations of bond enthalpies and conformational energies listed in Table 4 have been obtained.

Using the approach developed in this paper the ΔH° values for NH_3 , primary, secondary and tertiary amines, N_2H_4 and substituted hydrazines could be calculated with the SD not exceeding 0.5 kcal/mole for gaseous and 0.7 kcal/mole for liquid state.

The point for diethyl isopropyl amine has not been inclu-

ded when carrying out the statistical analysis. The large deviation from the calculated value for this amine can be related to the α -branching but the effect is considerably more pronounced than for the analogous situation in the case of alkanes.

УДК 541.128.12

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ОСНОВАНИЙ НА КИНЕТИЧЕСКУЮ
КИСЛОТНОСТЬ СН-КИСЛОТ

А.И. Шатенштейн, И.А. Романский, И.О. Шапиро

Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова. Москва

Поступило 16 мая 1970 г.

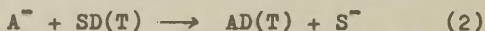
Измерена кинетика обмена дейтерия в метильных группах 2-метилнафталина, толуола, м-метокситолуола, п-ксилола, п-метокситолуола и в ароматических орто-CD-связях анизола, дифенилового эфира, 1,3,5-триметоксибензола в метилмеркапто-группе тиаанизола с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ при катализе $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2^-\text{K}^+$ (I). Константы скорости сопоставлены с таковыми для тех же соединений в каталитической системе $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ - трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ (II). При переходе от I к II константы скорости увеличиваются или уменьшаются в зависимости от того участвует ли в обменной реакции алифатическая или ароматическая CD - связь. Изменение относительной кинетической кислотности изученных СН-кислот определяется разностью величин pK_a СН-кислоты и кислоты, сопряженной основанию-катализатору, и возможностью делокализации заряда в активированных комплексах, имеющих строение, близкое к карбаниону бензильного типа.

Предложенный в свое время¹⁾ метод определения кислотности углеводов и других СН-кислот путем измерения кинетики реакций изотопного обмена водорода в средах с высокой протофильностью получил широкое распространение (см. обзоры²⁻⁵⁾). Поэтому важно знать, какие факторы могут влиять на установленную таким образом кинетическую кислотность СН-кислот.

Реакция протофильного водородного обмена приближенно описывается⁶⁾ как процесс, состоящий из стадии ионизации кислоты АН основанием В⁻ (I)



и стадии нейтрализации аниона кислоты А⁻ молекулой растворителя SD(T), содержащей тяжелый изотоп водорода (2)



Растворитель участвует также в сольватации реагентов и активированных комплексов, а от свойств растворителя зависит состояние реагентов в растворе — их ассоциация и диссоциация, вид ионных пар (контактные и разделенные), включающих катион металла, не представленный в уравнениях (I) и (2).

Основание В⁻ входит в состав активированного комплекса первой стадии обменной реакции. После присоединения протона к основанию получается сопряженная кислота ВН. Если она образует водородную связь с анионом А⁻, то это, как полагают, может отразиться на детальном механизме обменной реакции⁷⁾ (подробнее см.³⁾).

В серии работ нашей лаборатории⁷⁻¹²⁾ было показано, что относительная кинетическая кислотность ряда СН-кислот,

отличающихся строением, определяется тем, в какой каталитической системе (растворитель-основание) измерена скорость обменной реакции. Наблюдающееся изменение относительной силы кислот носит название дифференцирующего эффекта. Это — брутто эффект, который может зависеть от ряда причин, как-то: особенности строения и свойств кислот, оснований, растворителей и др.

Для дальнейшего изучения дифференцирующего эффекта целесообразно уменьшить число переменных параметров и установить, в частности, как влияет на относительную силу СН-кислот фиксированных структурных типов изменение каталитической системы за счёт перемены основания в одном и том же растворителе.

Поставив такую задачу, мы измерили кинетику обмена дейтерия в метильных группах 2-метилнафталина, толуола и его производных, в ароматических орто-CD-связях нескольких замещенных бензолов и в метилмеркапто-группе тиоанизола, применив в качестве катализатора димсилкалий ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{K}^+$, ДК), растворенный в диметилсульфоксиде (ДМСО)—система I. Константа скорости обмена дейтерия в тех же соединениях, но при катализе раствором трет.бутилата калия (БК) в ДМСО (система II) взяты из работ^{8,13)} или получены дополнительно.

Выбор названных СН-кислот продиктован тем, что именно на их примере был впервые обнаружен^{8,12)} дифференцирующий эффект при переходе от системы $\text{KNH}_2\text{—NH}_3$ (III) к системе ДМСО—БК (II).

Что же касается оснований, то свойства растворов БК и ДК в ДМСО неоднократно изучались и сопоставлялись. Так, Ритчи¹⁴⁾ нашел, что константа равновесия протодитической реакции трифенилметана (ТФМ) с ДК на пять порядков больше, чем с БК в ДМСО. Заключение о том, что термодинамическая основность ДК больше, чем БК подтвердил Брауман¹⁵⁾, который отметил также противоположное соотношение их кинетических основностей. Это следовало из измерений, выполненных методом ЯМР и показавших, что небольшие добавки трет.бутанола к раствору ДК в ДМСО ускоряют обмен водорода между молекулами

ДМСО и между последним и ТФМ. Мы независимо указали в предварительном сообщении¹⁶⁾ на уменьшение скорости изотопного обмена водорода в метильной группе толуола при замене БК на ДК.

Отметим, что в состав ДК входит ион лиата и при реакции с кислотой образуется молекула растворителя-ДМСО, которая вступает в водородную связь с карбанионом труднее, чем молекула трет.бутанола, получающаяся, когда с кислотой реагирует БК. Кроме того, надо иметь ввиду, что строение и характер локализации заряда в ионах трет. $C_4H_9O^-$ и $CH_3S(O)CH_2^-$ неодинаковы.

Столь существенные отличия в свойствах растворов и в структурах ионов обоих оснований делают их особенно подходящими для целей нашего исследования. В ходе его мы обнаружили, что скорости обменных реакций, катализируемых растворами ДК и БК, могут изменяться противоположным образом в зависимости от строения СН-кислоты. Это наглядно показывает рис. I, по оси ординат которого отложены логарифмы констант скорости изотопного обмена дейтерия в метильной группе толуола (кривая 1) и в орто-положении бензольного кольца дифенилового эфира (кривая 2), измеренные при добавлении переменных количеств трет.бутанола к 0,5 мол. раствору ДК в ДМСО. По оси абсцисс нанесены молярные доли БК в смеси с ДК. По мере добавления спирта и постепенного превращения ДК в БК скорость реакций обмена дейтерия в алифатической

CD-связи толуола растет, а в ароматической CD-связи дифенилового эфира падает.

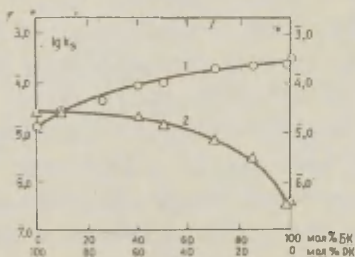
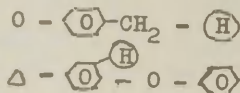


Рис. I.
Зависимость $\lg k$ дейтерообмена от состояния БК и ДК.



Подобная же ситуация существует и применительно к другим СН-кислотам. В табл. I приведены средние значения констант скорости дейтериеобмена, вычисленные по уравнению первого порядка (сек^{-1}) для кислот разного строения в опытах с эквимолекулярными растворами ДК (k_1) и БК (k_2). В последнем столбце указаны отношения k_2/k_1 .

Таблица I

Сравнение констант скоростей дейтериеобмена, катализируемого ДК и БК в ДМСО, 25°

№	Соединение	k_1 сек ⁻¹	k_2 сек ⁻¹	k_2/k_1
1	2-Метилнафталин	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$(3,5 \cdot 10^{-2})^a$	195
2	Толуол	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	25
3	m-Метокситолуол	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	31
4	p-Ксилол	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,6
5	p-Метокситолуол	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	1,1
6	Анизол	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \cdot 10^{-8})^b$	0,004
7	Дифениловый эфир	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0,015
8	1,3,5-Триметоксибензол	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,073
9	Тиоанизол	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,12

Примечания к табл. I

- а) Вычислено с учетом отношения констант скоростей обмена дейтерия в метильной группе толуола с ДМСО при катализе т. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$, 25° 17) и т. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OLi}$, 25° (табл. 4), а также константы скорости обмена дейтерия в 2-метилнафталине с ДМСО при катализе т. BuOLi , 25° 17).
- б) Вычислено по данным для 75 и 120° 8).

Если в обменной реакции участвует алифатическая связь метильной группы, присоединенной к ароматической системе бензола или нафталина, то $k_2/k_1 > 1$. В то же время $k_2/k_1 < 1$ в случае ароматической CD-связи или же CD-связи метилмеркапто-группы тиаанизолола. Величины отношений k_2/k_1 изменяются до 50000 раз (ср. № I и 6). Таким образом, налицо резкое и довольно необычное отклонение от соотношения Бренстеда (примеры реакций СН-кислот с отрицательным наклоном прямой Бренстеда недавно описаны¹²⁾ в литературе).

Разделим константы скорости, установленные для всех веществ в каждой из каталитических систем, на соответствующую константу скорости обмена дейтерия в метильной группе толуола. В столбцах I-3 табл.2 приведены полученные отношения (f) для системы ДМСО-БК (f_{II}), ДМСО-ДК (f_I), а также для упомянутой выше системы $\text{NH}_3\text{-KNH}_2$ (f_{III}). В столбцах 4-6 указаны величины f_{II}/f_I , f_{II}/f_{III} и f_I/f_{III} .

Данные столбца 4 в таблице 2 показывают, что при замене ДК на БК в ДМСО относительные кинетические кислотности ароматических орто-CD-связей в соединениях № 6-8 и CD-связи метилмеркапто-группы соединения № 8 уменьшаются в $10^3\text{-}10^4$ раз. В $10^7\text{-}10^2$ раз падают также относительные кислотности метильных групп тех производных толуола, где в пара-положении находится электронодонорная группа CH_3 или OCH_3 (№ 3 и 4).

Сравнение отношений f_{II}/f_I и f_{II}/f_{III} (столбцы 4 и 5) приводит к заключению, что замена основания, растворенного в ДМСО, вызывает дифференцирующий эффект, качественно одинаковый с наблюдавшимся ранее при переходе от системы $\text{NH}_3\text{-KNH}_2$ (III) к системе ДМСО-БК (II). О количественных же отличиях можно судить по данным столбца 6 ($f_I/f_{III} = f_{II}/f_{III} : f_{II}/f_I$).

Как указывалось, ДК в ДМСО является более сильным основанием, чем БК. Еще выше основность KNH_2 , растворенного

Таблица 2

Значения f для каталитических систем и их отношения

№	Соединение	DMCO- БК (II)	DMCO- ДК (I)	$\text{NH}_3\text{-}$ KNH_2 (III)	f_{II}/f_I	f_{II}/f_{III}	f_I/f_{III}
2	Толуол	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	м-Метокситолуол	2,9	2,3	2,0	1,2	1,5	1,1
4	п-Ксилол	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	1,0
5	п-Метокситолуол	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
6	Анизол	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-1}$	7	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$
7	Дифениловый эфир	$1 \cdot 10^{-3}$	2	$3 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-3}$
8	1,3,5-Триметоксибензол	$6 \cdot 10^{-3}$	2	$(2 \cdot 10^3)^a$	$3 \cdot 10^{-3}$	$(3 \cdot 10^{-6})$	$(1 \cdot 10^{-3})$
9	Тиоанизол	$2 \cdot 10^{-1}$	40	$1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$

Примечание к табл.2

а) Вычислено по факторам парциальной скорости изотопного обмена водорода в анизоле¹⁹⁾ на основании правила аддитивности разностей свободных энергий активации реакций²⁰⁾.

в жидком NH_3 . Об этом свидетельствует тот факт, что в системе III ионизированы СН-кислоты (например, I-метилнафталин²¹), которые не превращаются в карбанионы при действии ДК в ДМСО. Следовательно, равновесная основность каталитических систем растет в последовательности $\text{II} < \text{I} < \text{III}$ и различиям в их основности симбатна глубина дифференцирующего эффекта (табл.2).

Изменение относительной кинетической кислотности СН-кислот, рассматриваемое в данной работе, определяется сочетанием структур кислоты и основания и его причину надо искать в особенностях строения сольватированных активированных комплексов, в состав которых входят оба реагента.

Степень приближения строения активированного комплекса к строению промежуточного продукта (карбаниона A^- в ур-ии I) является функцией разности pK_a исходной кислоты АН и кислоты ВН, сопряженной основанию B^- (22). Строение карбаниона неодинаково в зависимости от того, ионизирует ли основание алифатическую связь метильной группы, являющейся заместителем в ароматическом кольце, или же СН-связь последнего. В бензильном карбанионе отрицательный заряд делокализован при участии π -электронной системы кольца, а при протонизации ароматической СН-связи заряд сосредоточен на атоме углерода.

Поэтому, если в результате замены основания структура активированного комплекса приближается к структуре бензильного карбаниона, то благодаря делокализации заряда понижается высота потенциального барьера и растет скорость обмена дейтерия в метильной группе относительно таковой в ароматической СD-связи. С изложенным представлением о причине обсуждаемого дифференцирующего эффекта согласуется его ослабление при введении в пара-положение к метильной группе электронодонорного заместителя, затрудняющего делокализацию заряда бензильного карбаниона или отрицательного заряда в соответствующем активированном комплексе.

Высказанные выше качественные соображения пока не подкреплены измерениями активационных параметров. Некоторые принципиальные трудности их определения связаны с тем, что БК в ДМСО частично превращается в ДК вследствие реакции сольволиза¹⁴⁾ и равновесие этой реакции будет зависеть от температуры. Растворы ДК в ДМСО, по-видимому, нестойки при повышении температуры.

Заметим, что роль делокализации заряда аниона как фактора, являющегося причиной дифференцирующего эффекта, уже обсуждалась в литературе, правда, в иных аспектах. Так, по Паркеру²³⁾ константа равновесия ионизации кислоты определяется способностью растворителя сольватировать анионы путем образования водородной связи и зависит от степени локализации отрицательного заряда на определенном атоме аниона. Ритчи²⁴⁾ указал, что в метаноле pK_a СН-кислот, дающих окрашенные карбанионы (свидетельство делокализации заряда) значительно выше, чем pK_a тех же кислот в ДМСО. Это приписывается стабилизации анионов с делокализованным зарядом вследствие дисперсионного взаимодействия с высокополяризуемой молекулой ДМСО.

Результаты нашего исследования приводят к заключению, что наряду с явлениями сольватации, о которых шла речь в цитированных статьях^{23,24)} и в предыдущих работах нашей лаборатории (см. ссылки в 3) и 25,26), одной из причин дифференцирующего эффекта применительно к относительной кинетической кислотности СН-кислот разного строения может быть изменение основания в каталитической системе.

Экспериментальная часть

Препараты. Триметиловый эфир флороглуцина синтезирован по методике²⁷⁾. После нескольких перекристаллизаций из метанола т.пл. 51,5–52,0°. Препарат, содержащий дейтерий в кольце, получали изотопным обменом (20 час. 50°) с дейтеротрифторуксусной кислотой. Аналогично вводили дейтерий в орто- и пара-положения кольца анизола (22 час. 50°), руководствуясь данными А.И.Серебрянской. Содержание

тяжелого изотопа в пара-положении определяли после того как вещество дважды обрабатывали в течение 30 мин. 0,02н. раствором KNH_2 в жидком NH_3 при комнатной температуре¹⁹⁾. Метилловые эфиры мета- и пара-крезолов синтезировали по²⁸⁾. В метильную группу дейтерий вводили обменом с дейтеродиметилсульфоксидом при катализе БК¹⁷⁾ (мета-изомер: 18 час. 25°; пара-изомер: 68 час. 75°). Для удаления дейтерия из орто-положения кольца второго изомера препарат обрабатывали CF_3COOH при 50°. Препараты 2-метилнафталина, толуола, п-ксилола, тианизолола, содержащие дейтерий в заместителе и дифенилового эфира с дейтерием в орто-положении кольца, получены обменом с дейтеродиметилсульфоксидом при катализе БК. Условия обмена подобраны так, чтобы исключить введение метки в другие положения^{8,17)}: 2-метилнафталин - 90 час. 50°, толуол - 90 час. 25°, п-ксилол - 70 час. 25°, тианизол - 25 час. 25°, дифениловый эфир - 80 час. 75°. Для того чтобы убедиться в отсутствии дейтерия в кольце (в случае дифенилового эфира - в м- и п-положениях) устанавливали концентрацию дейтерия в веществе после проведения обменной реакции с 0,5н. раствором БК в ДМСО обычного изотопного состава. Продолжительность опытов превышала в 7-10 раз время полуобмена дейтерия в заданном положении. В этих условиях, судя по данным работы^{8,17)}, обменом дейтерия во всех остальных положениях можно пренебречь. Как правило, концентрация дейтерия в воде от сожжения веществ после таких опытов (C_∞) составляла 0,04-0,1 ат.%, кроме случаев, указанных в табл.3 (вещества № 6,7 и 9). При расчетах констант скорости вводили соответствующую поправку. Дифениловый эфир, содержащий атом дейтерия в орто-положении кольца, был получен также металлизированием эфира бутиллитием в эфире с последующим разложением литийпроизводного тяжелой водой. Толуол, меченный дейтерием в метильной группе, был синтезирован также путем обработки бензилмагнийбромида тяжелой водой. Константы всех соединений соответствовали литературным данным. ДМСО очищали по методике, описанной в²⁹⁾.

Приготовление раствора ДК в ДМСО и проведение опыта.
Пользуясь специальной аппаратурой³⁰⁾, в стеклянную ампулу вводили под давлением определенный объем раствора KNH_2 в жидком NH_3 , концентрация раствора известна. После испарения и откачки аммиака ампулу с твердым амидом калия охлаждали до температуры жидкого азота и в условиях высокого вакуума приливали рассчитанное количество ДМСО. Смесь постепенно нагревали до комнатной температуры, откачивая образующийся при реакции аммиак. Последующие операции, связанные с перенесением раствора в реакционные ампулы, постановкой кинетических опытов, а также выделением и изотопным анализом веществ после опытов проводили по методике, принятой при работе с растворами БК в ДМСО²⁹⁾. Для определения концентрации раствора ДК в ДМСО, к навеске раствора добавляли 10-15-кратный объем дистиллированной воды и оттитровывали щелочь 0,1н. соляной кислотой. При расчётах плотность раствора ДК приближенно принимали равной 1,1 г/мл.

Результаты опытов, выполненных при катализе ДК, приведены в табл.3, а с растворами трет.бутилатов калия и лития - в табл.4. Приняты следующие сокращения: τ - продолжительность опыта, C_0 , C_2 - концентрация дейтерия (ат.%) в воде от сожжения вещества до и после опыта, C_K - концентрация катализатора (мол.).

Таблица 3

Кинетика дейтерообмена производных бензола^a с ДМСО
при катализе димсилом калия, 25°C

C_K	τ , мин	C_0	$C\tau$	$\kappa \cdot 10^5$, сек ⁻¹
I. 2-Метилнафталин				
0,4I	30	2,38	1,72	18
0,4I	90	2,38	0,89	18
0,4I	200	2,38	0,39	16
0,5I	55	2,38	1,30	18
0,5I	102	2,38	0,76	18
2. Толуол ^b				
0,39	750	3,12	1,88	1,2
0,39	1025	3,12	1,53	1,2
0,39	1170	3,12	1,26	1,3
0,39	1245	3,12	1,49	1,1
0,48	525	2,68	1,71	1,4
0,48	770	3,56	1,96	1,3
0,5I	905	3,56	1,85	1,2
0,5I	1052	3,20	1,49	1,2
0,52	420	3,12	2,08	1,6
0,52	630	2,68	1,55	1,4
0,52	960	3,12	1,42	1,4
0,52	965	3,12	1,31	1,5
0,52	1030	3,12	1,33	1,4
0,52	1040	2,68	1,19	1,3
0,66	925	3,12	1,38	1,5
0,66	950	3,12	1,53	1,3
3. м-Метокситолуол				
0,48	240	1,86	1,24	2,9
0,48	279	1,86	1,10	3,2
0,53	489	1,86	0,77	3,1
0,53	501	1,86	0,79	2,9

4. п-Ксилол

0,52	2265	2,98	2,17	0,24
0,52	2725	2,98	2,00	0,25
0,52	5370	2,98	1,44	0,23

5. п-Метокситолуол

0,4I	5735	2,79	2,30	0,056
0,4I	8705	2,79	2,05	0,059
0,4I	11375	2,79	2,00	0,049

6. Анизол^B

0,4I	1096	3,09	2,49	0,55
0,4I	1415	3,09	2,43	0,47
0,4I	2450	3,09	2,08	0,48
0,48	4090	3,09	1,71	0,48

7. Дифениловый эфир

0,48	480	3,32 ^Г	1,72	2,7
0,5I	277	3,32 ^Г	2,35	2,4
0,5I	450	3,32 ^Г	1,84	2,5
0,5I	520	3,32 ^Г	1,70	2,5
0,5I	1135	3,32 ^Г	0,85	2,6
0,52	425	2,70	1,50	2,4

8. 1,3,5-Триметоксибензол

0,4I	5I	1,24	1,14	2,7
0,4I	563	1,24	0,50	2,7
0,48	349	1,24	0,74	2,5
0,48	362	1,24	0,74	2,5
0,48	855	1,24	0,36	2,4
0,53	345	1,24	0,71	2,7

9. Тиоанизол

0,48	16	2,72 ^Д	1,71	57
0,48	18	2,72 ^Д	1,64	55
0,48	30	2,72 ^Д	1,26	52
0,48	45	2,72 ^Д	0,89	53
0,51	17	3,18 ^е	1,86	57
0,51	20	3,18 ^е	1,72	56
0,52	11	2,95	2,15	50
0,52	31	2,95	1,25	50

Примечания к табл.3

- а) Соединения №№ 1-5 содержат дейтерий в метильной группе, соединения №№ 6-8 - в орто-положении кольца и соединение №9 - в метилмеркапто-группе.
- б) Величины констант скорости обмена толуола, приведенные в ¹⁶⁾, требуют исправления. Как следует из приведенных здесь данных, в области концентраций ДК 0,4-0,7 мол/л скорость обмена практически не зависит от концентрации катализатора. Среднее значение константы скорости первого порядка составляет $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.
- в) $C_{\infty} = 1,10$; г) $C_{\infty} = 0,35$; д) $C_{\infty} = 0,32$; е) $C_{\infty} = 0,20$.
- В остальных случаях $C_{\infty} : 0,04 \sim 0,1 \text{ ат.}\% \text{ D}$.

Таблица 4

Кинетика дейтерообмена толуола и 1,3,5-триметокси-
бензола с ДМСО при катализе трет.-бутилатами
лития и калия, 25°C

τ , час	:	$C\tau$:	$k_D \cdot 10^6$, сек ⁻¹
Толуол ^{а)} ($C_0=3,56$); катализатор - $(CH_3)_3COLi$				
$C_K = 0,86$ мол/л				
480,0		2,50		0,21
619,7		2,40		0,18
908,8		1,74		0,22
1,3,5-Триметоксибензол ^{б)} ($C_0=1,24$), катализатор- $(CH_3)_3COK$,				
$C_K = 0,63$ мол/л				
28,7		1,01		2,0
90,6		0,69		1,8
120,0		0,57		1,8
125,7		0,52		1,9

Примечания в табл.4

а) Дейтерий - в α -положении.

б) Дейтерий в орто-положении кольца.

Литература

1. А.И.Шатенштейн, Ю.П.Вырский. ДАН СССР 70, 1029 (1950);
ЖФХ 25, 1207 (1951).
2. А.И.Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода
в органических соединениях. Изд. АН СССР 1960.
A.I.Shatenshtein. Isotopic Exchange and the Replace-
ment of Hydrogen in Organic Compounds. Consultants
Bureau. N.Y. 1962.
3. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро. Успехи химии 37, 1946
(1968).
4. D.J.Cram. Fundamentals of Carbanion Chemistry.
N.Y. 1965.
5. A.Streitwieser, J.A.Hammons. Progr. Phys. Org. Chem.
3, 41 (1965).
6. А.И.Шатенштейн, Ф.С.Якушин, М.И.Аршинова, Е.А.Яков-
лева. Кинетика и Катализ 5, 1000 (1964).
7. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, Г.Г.Исаева,
Ю.И.Раннева. Кинетика и Катализ 5, 752 (1964).
8. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, И.А.Романский.
ДАН СССР 174, 1138 (1967).
9. И.О.Шапиро, Е.Н.Цветков, А.И.Шатенштейн, М.И.Кабач-
ник. ДАН СССР 179, 888 (1968).
10. И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, И.А.Романский, А.И.Шатен-
штейн. Реакцион. способн. орган.соед. (Тарту) 5,
вып. I (15), 168 (1968); Кинетика и Катализ 9, 1011
(1968).
11. И.О.Шапиро. Дифференцирующее действие растворителей
на кинетическую кислотность C-H кислот. Автореферат
диссертации. ФХИ им.Л.Я.Карпова, 1968.
12. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро. ТЭХ 5, 59 (1969).
13. J.E.Hoffman, R.J.Muller, A.Schriesheim. J. Am.
Chem. Soc. 85, 3000, 3002 (1963).
14. C.D.Ritchie, R.E.Uschold. J. Am. Chem. Soc. 89,
2960 (1967).

15. J.I.Brauman, N.J.Nelson, D.C.Kahl. J. Am. Chem. Soc. 90, 490 (1968).
16. И.А.Романский, И.О.Шапино, А.И.Шатенштейн.
Реакцион.способн. органич.соед. (Тарту) 5, 452 (1968).
17. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапино, И.А.Романский,
Г.Г.Исаева, Е.А.Яковлева. Реакцион.способн.орган.
соедин. (Тарту) 3, вып.3 (9), 98 (1966).
18. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, J.A.Nautala, K.C.yee.
J. Am. Chem. Soc. 91, 4002 (1969).
19. А.И.Шатенштейн, А.И.Таланов, Ю.И.Раннева.
ЖОХ 30, 583 (1960).
20. Г.Г.Исаева, Е.А.Яковлева, А.И.Шатенштейн.
ЖОХ 38, 1447 (1968).
21. И.В.Астафьев, А.И.Шатенштейн. Оптика и спектро-
скопия 6, 631 (1959).
22. R.F.Bell, D.H.Goodall, Proc. Roy. Soc. (London)
A294, 273 (1966).
23. B.W.Clar, D.Cook, E.C.F.Ko, Y.C.Mac, A.J.Parker.
J. Am. Chem. Soc. 88, 1911 (1966).
24. C.D.Ritchie, R.E.Uschold. J. Am. Chem. Soc.
90, 2821 (1968).
25. П.П.Алиханов, Е.А.Яковлева, Г.Г.Исаева, А.И.Шатен-
штейн. ЖОХ 39, 1433 (1969).
26. П.П.Алиханов, А.И.Шатенштейн. ЖОХ 39, 1650 (1969).
27. J.W.Clark-Lewis. Austr. J. Chem. 10, 505 (1957).
28. F.Ullman, Ann., 327, 114 (1903).
29. И.О.Шапино, А.Г.Камрад, Ю.И.Раннева, А.И.Шатен-
штейн. Изв. АН Латв.ССР (сер.хим.), 535 (1964).
30. А.И.Шатенштейн. ЖФХ 15, 246 (1941). Сжиженные
газы как растворители. ч.П. 1939.

Differentiating Influence of Bases
on Kinetical Acidity of OH-Acids

A.I.Shatenshtein, I.A.Romansky ,
I.O.Shapiro

L.Ya.Karpov Institute of Physical
Chemistry, Moscow

Received May 16, 1970

S u m m a r y

This paper belongs to a series of publications^{3,7-12} on the kinetical acidity of CH-acids in a number of catalytic systems at which the changes of relative kinetical acidities of the compounds of various structure (differentiating effect) have been observed. In this investigation the kinetics of deuterium exchange in the methyl group of 2-methylnaphtalene (1), toluene (2), m-metoxytoluene (3), p-xylene (4), p-metoxytoluene (5), in aromatic ortho-CD-bonds of anisole (6), diphenylether (7), 1,3,5-trimethoxybenzene (8), in methyl mercapto group of thianisole (9) with $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_2\text{K}$ (catalytic system I) have been measured.

The average values of rate constants k_1 , as well as that of k_2 established for the catalysis by $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ in the same solvent (system III), are listed in Table I (see the Russian text). As shown by the ratio k_2/k_1 the change of the catalyst may both increase and decrease the rate of exchange. The k_2/k_1 values can differ up to 50,000 times.

A considerable deviation from the Brönstedt relationship has been observed.

Deviding the rate constants, obtained for the substrates of each catalytic system used, by the corresponding rate constant of deuterium exchange in the methyl group of toluene, one gets the ratio f . The f values for the systems I and II (f_I , f_{II}) as well as f_{III} values for the system $\text{NH}_3 - \text{KNH}_2$ (III) are listed in Table 2. The comparison

of the ratios f_{II}/f_I and f_{II}/f_{III} lead us to the conclusion that the variation of base dissolved in $(CH_3)_2SO$ give rise to a differentiating effect, qualitatively resembling that observed previously, e.g., when replacing the system III by the system II. The differentiating effect raises when the differences in base strengths are increased.

In the first step of exchange (see Eq.(1)) carbanion is formed. Its structural similarity to the activated complex turns out to be a function of the difference between pK_a values of the starting acid and the acid conjugated to the base catalyzing the reaction. The structures of carbanions formed via the ionization of the aliphatic bond of methyl group (as substituent in the aromatic nucleus) or of the CH-bond of aromatic nucleus are considerably different. In benzyl carbanion the negative charge is delocalized, but the protonating of aromatic CH-bond localizes the negative charge at the carbon atom. Therefore, when the structure of activated complex is similar to that of benzyl carbanion, due to the delocalization of charge, the potential barrier decreases and the rate of deuterium exchange in the methyl group increases as compared with that of aromatic CD-bond. The reasons for the differentiating effect represented above are in accordance with the fact that the differentiating effect decreases if there is an electron donating substituent in the para-position in respect of the methyl group, thus hindering the delocalization of charge of benzyl carbanion or negative charge of the activated complex.

Thus one of the reasons (beside the solvation effect) for the differentiating effect in the kinetical acidity of CH-acids of various structure can be the change of base in the catalytic system.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛЛЬНОЙ
ГРУППОЙVII. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ 1,1-ДИАРИЛАЛКАНОЛОВ
И ИХ ЗАМЕЩЕННЫХ

В.С.Шкляев и З.Г.Калугина

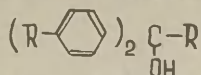
Пермский фармацевтический институт

Поступило 27 мая 1970 г.

Спектрофотометрическим методом в системе 96% H_2SO_4 + 4% H_2O) - CH_3COOH определены значения pK_R^+ третичных спиртов с двумя ароматическими радикалами при карбинольном атоме углерода. В реакционных сериях ди-(п-анил) - (1-я) и ди-(п-толил)карбинолов (2-я) значения pK_R удовлетворительно коррелируют с σ^* -константами третьих заместителей при карбинольном углероде. Значения ρ^* в указанных сериях практически одинаковы (соответственно -1.762 и -1.742). Во 2-й реакционной серии для соединения, имеющего в качестве третьего заместителя при карбинольном углероде феноксиметильную группу точка на графике в координатах $\text{pK}_\text{R}^+ - \sigma^*$ отклоняется от линии регрессии более, чем на 2 ед. pK_R^+ . Причиной этого может быть нуклеофильное содействие стабилизации карбониевого иона со стороны атома кислорода фенок-сильной группы.

При изучении реакционной способности соединений с диарилметилльной группой возникла необходимость количественно характеризовать передачу через амидную группу индуктивного влияния заместителей при амидном азоте. Поскольку в литературе сведения по этому вопросу практически отсутствуют, потребовалось получить экспериментальные данные о зависимости констант ионизации в растворах серной кислоты тре-

тичных спиртов с двумя ароматическими радикалами при карбинольном углероде от σ^* -постоянных третьего заместителя. С этой целью были синтезированы карбинолы общей формулы:

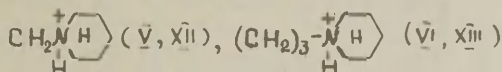


где $\text{R} = \text{CH}_3$ (I), $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ - (II, VII, XIV),

$(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_5$ - (XVIII), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - (III, VIII, XV),

$(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ - (XVI), $(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5$ - (IX, XVII),

$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ - (IY, X, XIX), $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (XII, H - (XX-XXII)



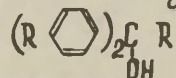
$\text{R}' = \text{CH}_3\text{O}$ - (I, YI, XX), CH_3 - (XIII-XV, XXI), H - (XIV-XXI, XXII)


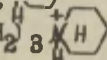
Спектрофотометрическим методом в системе ($96\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{H}_2\text{O}$) - CH_3COOH [I] были определены индикаторные отношения для вышеуказанных карбинолов при различных концентрациях серной кислоты. Параметры зависимости $\lg Q - \text{H}_\text{R}$



($\lg Q = \lg \frac{[\text{R}^+]}{[\text{OH}]}$) приведены в таблице I. Между значениями $\lg Q$ и H_R имеется вполне удовлетворительная корреляция причем параметр "в" мало отличается от единицы (усредненное значение 0.956 ± 0.028).

В пределах двух реакционных серий (I-я - соединения I -YI, 2-я - XIII-XV) имеет место корреляция экспериментально найденных значений $\text{pK}_\text{R}^+ \sigma^*$ - константами Тафта (таблица 2). В I-й реакционной серии корреляция не может быть признана удовлетворительной ($r = 0.936$). Включение в реакционную серию (XX) еще более ухудшает корреляцию. Если же из состава реакционной серии исключить соединение (I), то корреляция значительно улучшается ($r = 0.974$). В этом случае реакционная константа по своему значению лишь незначительно отличается от реакционной константы для 2-й серии.

Т а б л и ц а I
 Параметры корреляции $\lg Q - H_R$ для карбинолов



№ соед.	R'	R	n	Интервал - H_R	-a	-b	$-pK_R^+$	Z	S
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	CH ₃ O	CH ₃	4	5.22-6.80	5.708	0.894	6.39	0.987	0.085
II	CH ₃ O	CH ₂ OC ₆ H ₅	4	8.91-9.68	8.128	0.850	9.56	0.989	0.036
III	CH ₃ O	CH ₂ C ₆ H ₅	5	7.06-7.91	9.647	1.247	7.73	0.993	0.044
IV	CH ₃ O	n-C ₂ H ₅	5	7.06-7.91	7.818	1.023	7.64	0.997	0.023
V	CH ₃ O	 CH ₂	6	9.99-11.40	9.873	0.910	10.85	0.994	0.047
VI	CH ₃ O	 CH ₂	5	6.70-8.70	7.572	0.991	7.64	0.996	0.063
VII	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₅	5	10.75-12.81	10.847	0.891	11.06	0.984	0.119
VIII	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	4	12.36-14.16	12.7161	1.006	12.63	0.979	0.139
IX	CH ₃	(CH ₂) ₈ C ₆ H ₅	4	11.40-12.17	10.042	0.828	12.13	0.985	0.041
X	CH ₃	n-C ₃ H ₇	4	10.75-12.81	9.587	0.839	11.43	0.997	0.052

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
XI	CH ₃	нзo-C ₄ H ₉	4	11.40-12.17	10.1630	0.863	11.78	0.983	0.040
XII	CH ₃	CH ₂ 					15.26		
XIII	CH ₃	(CH ₂) ₃ 	6	11.98-14.16	10.670	0.837	12.75	0.997	0.046
XIV	CH ₃	CH ₂ OC ₆ H ₅	5	11.01-12.36	12.057	1.056	12.66	0.961	0.18
XV	H	CH ₂ C ₆ H ₅	5	14.52-15.71	12.7480	0.850	14.99	0.998	0.02
XVI	H	(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	3	11.73-12.36	11.831	1.025	11.54	0.981	0.053
XVII	H	(CH ₂) ₃ C ₆ H ₅	5	12.81-14.52	12.9030	0.965	13.37	0.995	0.06
XVIII	H	(CH ₂) ₆ OC ₆ H ₅	5	12.36-14.52	13.587	1.032	13.17	0.993	0.11
XIX	H	H-C ₃ H ₇	4	12.36-14.52	12.899	1.023	12.61	0.999	0.04
XX	CH ₃ O	H	7	5.87-7.06	5.915	0.996	5.94	0.999	0.017
XXI	CH ₃	H	8	9.46-11.40	10.050	0.965	10.41	0.999	0.027
XXII	H	H	5	12.36-14.16	13.082	0.981	13.28	0.997	0.048

Т а б л и ц а 2

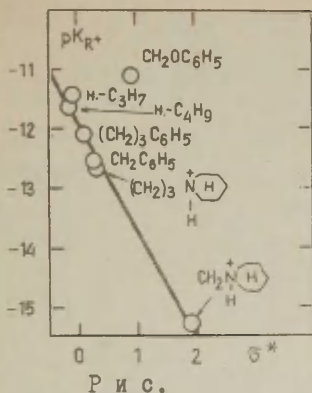
Параметры корреляции ρ^* - ρK_R^+

№ серии	№ соединений, входящих в серию	ρ^*	ρK_R^+ выч.	z	s
I	II - VI	-1.762	-7.62	0.974	0.292
II	VII - XII	-1.742	-12.04	0.984	0.222

(ρ^* соответственно равны -1.762 и -1.742). Практическое совпадение реакционных констант для обеих серий соединений позволяет считать эти величины достаточно надежными.

Для 2-й реакционной серии включение дополнительной точки для (XII) также приводит к ухудшению корреляции. Таким образом, можно с достаточными основаниями полагать, что отклонение точек для соединений (I, XII и XII) носит не случайный характер, а обусловлено проявлением действия факторов, влияющих на процесс ионизации карбинолов в сернистой среде. Таким фактором может являться сольватация, на степень которой могут влиять пространственные соотношения у реакционного центра [2]. В рассматриваемых соединениях (I, XII и XII) вследствие относительно малых размеров третьего заместителя при карбинольном атоме углерода условия сольватации более благоприятны, чем в остальных. Это приводит к повышению основности спиртового гидроксильного в указанных соединениях и выпадению их из общей для данных реакционных серий закономерности.

Весьма интересно то обстоятельство, что точка для соединения (II), имеющего в качестве заместителя R феноксиметильную группу, лежит вблизи линии регрессии для I-й реакционной серии, тогда как точка, соответствующего производного для 2-й реакционной серии (VII), отклоняется от линии зависимости более, чем на две единицы ρK_R^+ (рис.). Причиной этого являе-

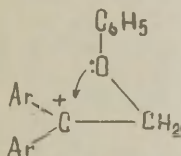


Р и с.

Зависимость $pK_R^+ - \sigma^+$ для 2-й реакционной серии

ет линейная зависимость. Это рассматривается как свидетельство некоторой дополнительной стабилизации карбониевого переходного состояния за счет "сопряжения через пространство" с р-электронами β , γ или δ -атомов кислорода [4].

Вероятно в рассматриваемом случае р-электроны атома кислорода феноксигруппы также принимают участие в стабилизации карбониевого иона, взаимодействуя с карбониевым атомом через пространство.



Однако, как видно на примере соединений (I и УП), для проявления нуклеофильной поддержки ионизации в подобных соединениях необходима достаточно высокая степень электрофильности карбониевого атома углерода.

В реакционной серии соединений (XIV-XIX) имеет место значительный разброс точек, благодаря чему корреляция между указанными выше величинами неудовлетворительна. Это объясняется, вероятно, неустойчивостью окрашенных растворов соединений в кислотах, вследствие более высокой реакционной способности карбониевого атома углерода, чем в рассмотренных выше реакционных сериях. Однако и в этой реакционной серии качественно можно отметить значительные отклонения в величинах pK_R^+ для соединений, содержащих такие заместители, как Н.

OC_6H_5 а, кроме того, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$.

Экспериментальная часть

Соединения II-IY, УП-XI, XIY, XUY были получены гринья-ровским синтезом на этиловых эфирах соответствующих кислот 5. Выходы, физические константы и результаты анализов приведены в табл.3. У остальных соединений физические константы соответствовали литературным данным 6.

Т а б л и ц а 3

№ соединения	Выход	т.пл.	n _D ²⁰	Найдено %		Брутто формула	Вычислено	
				С	Н		С	Н
II	67,5	79-80		75.40	6.22	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$	75.43	6.29
III	77	128-130		79.15	6.94	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$	79.04	6.59
IY			1.5914	75.38	7.32	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$	75.52	7.69
УП	99	60-62		83.16	6.62	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$	83.02	6.92
УН			1.6135	87.60	7.65	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$	87.42	7.28
IX	71		1.5894	87.88	7.80	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}$	87.27	7.88
X	55	45-47		84.70	8.88	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$	85.04	8.66
XI	90		1.5784	85.19	9.30	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$	85.07	8.95
XIY	92	96		82.85	6.60	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$	82.76	6.21
XUI						$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$	87.50	6.94
XUY	99	85-87		88.12	8.15	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2$	88.33	7.78

Л и т е р и т у р а

1. В.С.Шияев, И.С.Чекрикина, Ю.М.Чупина, *ИФХ*, 43,1867 (1969)
2. A.J.Kresge, Y.Chiang, *Proc.Chem.Soc.*, 1961,81
3. S.Winstein, E.Allred, R.Neck, R.Glick, *Tetrahedron*, 3, 1(1958)
4. Б.А.Трофимов, Н.С.Емельянов, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, *Реакц. способн. орг.соедин.*, 6, 384 (1969)
5. С.Т.Иоффе, А.Н.Несмеянов, "Методы элементоорганической химии", Изд. АН СССР, М., 1963, 181
6. *РХИм.*, 1956, 43820; В.С.Шияев, З.Г.Калугина, *Научные труды Пермского фарминститута*, 3,3 (1969); В.С.Шияев, З.Г.Калугина, *ЮрХ*, в печати; А.И.Кобенин, *Тр. Ивновского хим.-технолог. ин-та*, 1958, 14; В.Вrande, L.M.Jackman, H.P.Linstead, G.Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3123;
 М.С.Эвентова, П.П.Борисов, М.В.Чистякова, *Вестник Московского университета, серия матем., механ., астрономии, физики, химии*, 1957, 209; H.C.Deno, J.J.Jaruzelaki, A.Schreibaheim, *J.Am.Chem.Soc.*, 77,3044(1955)

Reactivity of Compounds Containing Diaryl-
methanol Group. VII. Ionization Constants
of 1,1-Diarylethyl Alcohols and Their De-
rivatives

V.S.Shklayev, Z.G.Kalugina

Perm Pharmaceutical Institute, Perm

Received May 27, 1970

S u m m a r y

Using the spectrophotometrical method, in the system of (96% H_2SO_4 + 4% H_2O) + CH_3COOH the pK_{R^+} values of tertiary alcohols (I - XIX) containing two aromatic radicals at the carbonyl carbon atom have been measured (see Table 1 in the Russian text). For two reaction series linear correlations between pK_{R^+} values and Taft's σ^* constants for the compounds II - VI (the first series) and VII - XIII (the second series) have been found (see Table 2). The deviation of the point for VII from the regression line exceeds two pK_{R^+} units, which can probably be explained by the nucleophilic behaviour of the oxygen atom of the phenoxyl group resulting in the stabilization of carbonium ion (see Fig. 1). The linear correlation (pK_{R^+} , σ^*) for the compounds XIV - XIX cannot be regarded as satisfactory. Deviations are probably due to the high reactivity of respective carbonium ions. However, for the compounds with phenyl group (XIV) and with phenylethyl group (XVI) the deviations of pK_{R^+} values are the highest.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ

УШ. ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ОСНОВНОСТЬ АМИНОГРУППЫ В 1,1-ДИАРИЛ-2-ПИПЕРИДИНО-ЭТАНОЛАХ

В.С.Шкляев, З.Г.Калугина

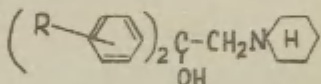
Пермский фармацевтический институт

Поступило 27 мая 1970 г.

Изучено влияние заместителей в бензольных кольцах при карбинольном атоме углерода в 1,1-диарил-2-пиперидиноэтанолх на прочность внутримолекулярных водородных связей (ВВС) между спиртовым гидроксилом и аминным азотом и на основность аминогруппы. Методом корреляционного анализа показано, что основность аминогруппы обратно пропорциональна кислотности спиртового гидроксила с коэффициентом пропорциональности 0.895. Передача влияния заместителей в бензольных кольцах при карбинольном углероде на основность аминогруппы осуществляется главным образом через ВВС.

Характерной структурной особенностью аминоспиртов является наличие внутримолекулярных водородных связей (ВВС) между спиртовым гидроксилом и азотом аминогруппы [1]. В работах [2, 3] показано, что влияние структурных факторов на величину ΔV_{OH} , характеризующую прочность ВВС в аминоспиртах проявляется более сложно, чем в случае межмолекулярных водородных связей. Так, например, в этих соединениях с одинаковой аминогруппой ΔV_{OH} тем больше, чем менее основен аминоспирт. Это дало основание полагать, что в данном

случае в скрытом виде проявляется влияние кислотности спиртового гидроксила [2]. Представляло интерес изучить влияние ароматических радикалов при карбинольном атоме углерода на прочность ВВС и основность аминогруппы в I, I-диарил-2-пиперидиноэтанолах и с помощью корреляционного анализа попытаться определить вклад ВВС в константу кислотно-основного взаимодействия. Для исследования были взяты соединения формулы:



где R = H (I), O-CH₃ (II), M-CH₃ (III), п-CH₃ (IV),
O-CH₃O (V), п-CH₃O (VI), O-CI (VII), M-CI (VIII),
п-CI (IX)

Значения $\frac{\Delta \nu}{\nu_0}$ для этих соединений находятся в пределах 0.069 - 0.089 [4]. В реакционной серии, включающей соединения II, III, VI, VIII, IX протоннеакцепторная аминогруппа остается постоянной, тогда как заместители при протонодонорной группе OH изменяются. Рассматривая третичный атом углерода, при котором находится гидроксил, как сложный заместитель, в основе которого имеются два ароматических остатка и пиперидинометильная группа, можно вычислить постоянную этого заместителя $\sigma_{\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{C}}^*$, пользуясь известными соотношениями [5]:

$$\sigma_{\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{C}}^* = \sigma_{\text{X}}^0 + 0.600 \quad (\text{I})$$

$$(2) \sigma_{\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{C}}^* = 0.360(\sigma_{\text{X}^1}^* + \sigma_{\text{X}^2}^* + \sigma_{\text{X}^3}^*) - 0.020(\sigma_{\text{X}^1}^* \sigma_{\text{X}^2}^* + \sigma_{\text{X}^1}^* \sigma_{\text{X}^3}^* + \sigma_{\text{X}^2}^* \sigma_{\text{X}^3}^*)$$

В рассматриваемом случае $\sigma_{\text{X}^1}^* = \sigma_{\text{X}^2}^*$, т.к. ароматические радикалы одинаковы. Значение σ^* - постоянной для пиперидинометильной группы отсутствует, поэтому было использовано

но значение σ^* для метиламиногруппы [5] с учетом трансмиссионного коэффициента.

Вычисленные значения $\sigma_{\text{X}'\text{X}''\text{X}'''\text{X}'''}^*$ удовлетворительно коррелируют с величинами $\Delta\nu/\nu_0$ [$r = 0.954$, $S^* = 0.027$, $(\Delta\nu/\nu_0)_{\text{выч.}} = 0.068$, $S = 0.0013$]. Эта корреляция, очевидно, отражает влияние изменившейся кислотности спиртового гидроксила на прочность ВВС, выраженную отношением $\Delta\nu/\nu_0$.

Представляло интерес вычислить константы, характеризующие кислотность спиртовых гидроксидов в I, I'-диарилпиперидиноэтанолах и сопоставить их с $\Delta\nu/\nu_0$ и pK_a аминогрупп. В работе [6] для диссоциации спиртов XOH приводится уравнение (3):

$$1Q = (3.34 \pm 0.11) \sigma^* - (15.74 \pm 0.07) \dots (3)$$

При подстановке в уравнение (3) значений $\sigma_{\text{X}'\text{X}''\text{X}'''\text{X}'''}^*$, вычисленных по уравнениям (1) и (2), были получены значения $pK_a(\text{OH})$ кислотной ионизации OH-группы в соединениях I, III, IV, VI, VII, IX (табл. I).

Т а б л и ц а I
Исходные данные для вычисления корреляции
 $pK_a(\text{OH}) - \Delta\nu/\nu_0$

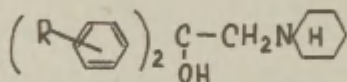
№ соед.	$\sigma_{\text{X}'\text{X}''\text{X}'''\text{X}'''}^*$	$pK_a(\text{OH})$	$\Delta\nu/\nu_0$
I	0.548	13.80	0.083
III	0.500	13.97	0.082
IV	0.445	14.16	0.080
VI	0.439	14.19	0.080
VII	0.797	12.92	0.090
IX	0.730	13.16	0.088

Между значениями $\Delta v/v_0$ и $pK_a(ОН)$, рассчитанными по уравнению $y = 0.027x + 0.068$, имеет место линейная зависимость со следующими параметрами корреляции:

$$Z = 0.968, \quad S^* = 0.0076, \quad \Delta v/v_0 = 0.104.$$

Для характеристики влияния заместителей на основность аминогруппы была использована реакционная серия, состоящая из тех же соединений. Потенциометрическим способом в среде абсолютного этанола [7] были определены значения $pK_a(ам)$ (табл. 2).

Т а б л и ц а 2
Исходные данные для реакционной серии
I, I'-диарил-2-пиперидиноэтанолов



№ соед.	R	$\Delta v/v_0$	pK_a	$\sigma^*_{X'X''X^t}$	$Z_{CH_2} \cdot \sigma^*_{X'X''X^t}$
I	H	0.088	6.46	0.548	0.340
II	o-CH ₃	0.079	6.36	0.418	0.297
III	m-CH ₃	0.080	6.62	0.500	0.324
IV	p-CH ₃	0.069	6.60	0.445	0.306
V	o-CH ₃ O	0.102 0.020	7.67	0.419	0.297
VI	p-CH ₃ O	0.082	6.73	0.439	0.304
VII	o-C1	-	5.82	0.757	0.410
VIII	m-C1	0.089	5.44	0.797	0.427
IX	p-C1	0.089	6.00	0.730	0.402

Пределы изменений этих величин довольно значительны - от 5.44 до 7.67. В реакционной серии соединений, содержащих

заместители в мета- и пара-положениях, значения $\rho K_a(\text{ам})$. Коррелируются σ^* - константами Тафта, вычисленными для диарилметилольных группировок с учетом коэффициента затухания ($\rho = 0.966$, $\Sigma^* = -9.239$, $\rho K_a(\text{ам})_{\text{внч.}} = 9.547$, $\sigma = 0.117$).

Такое большое значение Σ^* вряд ли возможно, если допустить, что передача влияния заместителей R осуществляется только по σ - связям. Более вероятно предположить, что есть еще другой путь передачи этого влияния. Поскольку в молекулах изучаемых соединений имеются ВВС, то с достаточным основанием можно полагать, что передача влияния осуществляется и через водородную связь. Такой же вывод был сделан в работах [2, 3] .

Представляло интерес определить долю в передаче влияния, приходящуюся на ВВС. Для этого по уравнению (4) были вычислены $\rho K_a(\text{г})$ для гипотетических пиперидиноэтанолов, не имеющих ВВС.

$$\rho K_a(\text{г}) = -2.77\sigma^* \chi' \chi'' \chi''' + 7.79 \dots\dots\dots (4)$$

Значение $\Sigma^* = -2.77$ и $\rho K_a^0_{\text{внч.}} = 7.79$ для серии N - замещенных пиперидинов были взяты из работы [3] . Расчетное уравнение имело вид:

$$\rho K_a(\text{г}) = -0.997 \sigma \chi' \chi'' \chi''' + 7.79 \dots\dots\dots (5)$$

В таблице 3 приведены вычисленные значения $\sigma^* \chi' \chi'' \chi'''$, $\rho K_a(\text{г})$ и $\rho K_a(\text{ам})$. Из таблицы видно, что $\Delta \rho K_a = \rho K_a(\text{г}) - \rho K_a(\text{ам})$ изменяются в пределах от 0.72 до 1.76 единиц ρK_a , в зависимости от заместителей в бензольных кольцах при карбинольном углероде.

$\Delta \rho K_a$ отражает вклад ВВС в стабилизацию неионизированной молекулы аминспирта. Используя соотношение (7), были вычислены изменения свободной энергии этой стабилизации:

$$\Delta \psi = 2.303 RT \rho K_a \dots\dots\dots (7) \quad [8].$$

Т а б л и ц а 3

Участие ВВС в передаче влияния заместителей на основность I, I-диарил-2-пиперидиноэтанола

№ соед.	R	pKa _(г)	pKa ^{x)}	ΔpKa	ккал ΔΔ ^{у)} моль
I	H	7.45	6.41	1.04	1.395
III	m-CH ₃	7.47	6.55	0.92	1.234
IV	p-CH ₃	7.48	6.72	0.72	0.965
VI	p-CH ₃ O	7.49	6.74	0.75	1.006
VIII	m-Cl	7.39	5.83	1.56	2.092
IX	p-Cl	7.36	5.60	1.76	2.36

П р и м е ч а н и е: х) pKa вычислены по уравнению

$$pK_{a(AM)} = -9.2396^* + 9.55 \dots \dots (6)$$

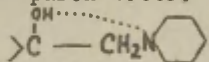
Разности между свободными энергиями гипотетических и соответствующих им реальных соединений $\Delta\Delta^y = \Delta\Delta^y_{(г)} - \Delta\Delta^y_{(AM)}$ приведены в таблице. Наибольшее значение $\Delta\Delta^y$ наблюдается для соединения VIII, содержащего атом хлора в пара-положении -2.360 ккал/моль. Наименьшие значения имеют соединения IV, VI, у которых в пара-положениях находятся метильная и метоксильная группы (0.966 и 1.006 ккал/моль).

Если же рассмотреть реакционную серию гипотетических аминоспиртов без ВВС, то стабилизация неионизированной молекулы за счет изменения индуктивного эффекта при переходе от соединения VI к IX составляет только 0.13 ед pKa (0.173 ккал/моль). Из этих сопоставлений видно, что в передаче влияния заместителей на основность аминогруппы в I, I-диарил-аминоэтанолах существенную роль играют ВВС.

Оценить передачу влияния заместителей через водородный мостик можно также с помощью „S-S“-метода. Транс-

миссионный коэффициент $Z_{BVC} = \frac{S^*}{S(r)}$ находим, используя значения S^* из уравнений (4) и (6). Он равен 3.335.

Таким образом, проводимость системы



оказывается значительно больше единицы. Литвиненко с сотрудниками [9] показали, что в некоторых случаях введение дополнительного изолирующего звена между заместителем и реакционным центром не ослабляет, а наоборот, усиливает влияние этого заместителя. Это явление было названо "положительным мостиковым эффектом".

В рассматриваемом случае звеном, разделяющим заместитель и реакционный центр, является метиленовая группа, для которой Z^* принято считать равным 0.360 [10], т.е. примерно в 9 раз меньше, чем найденная экспериментально Z^*_{BVC} для соединений (I-IX). Можно с достаточным основанием полагать, что причиной такого большого значения S^* является передача влияния заместителя через водородный мостик. Причем, поскольку взаимодействие между OH- и аминогруппами осуществляется непосредственно, без ослабления его каким-либо промежуточным звеном, вычисленным по существующим правилам, реакционная константа S^* оказывается увеличенной в несколько раз. В таком случае кислотность OH-группы в известной мере определяет основность аминогруппы.

Как показывают расчеты (табл. I, 3), в результате введения соответствующих заместителей кислотность спиртового гидроксила может изменяться в интервале 12.92 - 14.19 единиц рКа (1,27 ед. рКа), тогда как рКа сопряженной кислоты, образующейся при протонировании аминогруппы в гипотетических аминоспиртах, не имеющих BVC, изменяются от 7.36 до 7.49 (0.13 ед. рКа). В реальных же соединениях, в которых между гидроксилом и аминогруппой имеются BVC, рКа изменяются в интервале 1.14 ед. рКа.

Из сказанного видно, что в I, I-диарилпиперидиноэтанол-ах основность аминогруппы изменяется обратно пропорционально кислотности спиртового гидроксила диарилметилоль-

ней группы. Этот вывод подтверждается линейной зависимостью между pK_a amino- и гидроксильных групп в этой реакционной серии [$\rho = 0.999$, $\rho^* = 0.895$, $pK_{a_{\text{выч.}}}^O = -5.953$].

Таким образом, можно сделать вывод, что в 1,1-диарилпиперидинозанолах передача влияния заместителей в бензольных кольцах при центральном атоме углерода диарилметилольной группы осуществляется преимущественно через водородный мостик.

Л и т е р а т у р а

1. J.Sicher, M.Pankova, J.Jonaš, M.Svoboda, Jolli czech. Chem. So 24, 2727 (1959).
2. С.В.Богатков, Е.Я.Скобелева, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 36, 134 (1966).
3. М.Г.Зайцева, С.В.Богатков, Ю.Ф.Малина, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, Реакц.способн. орг. соедин., 4, 68 (1967).
4. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, Научн. труды Пермского фармацевтического института, 3, 3 (1969).
5. Справочник химика, т. III, изд. "Химия", М.-Л., 1969, 954.
6. А.И.Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 3, II(1966).
7. С.В.Богатков, Е.Я.Скобелева, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 36, № I, 134-139 (1966).
8. Э.М.Арнетт, в кн.: "Современные проблемы физической органической химии", изд. Мир, М., 1967, 202.
9. Л.М.Литвиненко, изд. АН СССР, ОХН, 1962, 1738.
10. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, Р.С.Попов, Реакц.способн. орг. соедин., I, 20, 85 (1964).

Reactivity of Compounds Containing Diaryl-methylol Group. VIII. Influence of Intermolecular H-Bonding on Basicity of Amino Group of 1,1-Diaryl-2-piperidino Ethanols

V.S.Shklayev, Z.G.Kalugina

Perm Pharmaceutical Institute, Perm

Received May 27, 1970

S u m m a r y

The influence of the substituents at carbonyl atom in aromatic radicals on the strength of the intermolecular hydrogen bond as well as on the basicity of the amino group of 1,1-diaryl-2-piperidine ethanols (I - IX) have been studied.

In the reaction series of the compounds II, III, VI, VIII, and IX the values of the ratio $\Delta\delta/\delta_0$ correlate linearly with the calculated Taft's $\delta_{X'X''X'''C}^*$ constants ($r = 0.954$; $\rho^* = 0.027$; $(\Delta\delta/\delta_0)_{calc}^0 = 0.068$; $s = 0.0013$) and with that of $pK_{a(OH)}$ values of the alcohol group calculated from the published data⁶. In the linear correlation of the ionization constants of amino group ($pK_{a(am)}$) with Taft's $\delta_{X'X''X'''C}^*$ constants an especially high value of the reaction constant ($\rho^* = -9.239$) has been observed. By the " $\rho-\rho^n$ " method it has been shown that the transmission of the substituent effect on the basicity of amino group is preferentially realized via the intermolecular H-bond proper to the compounds I - IX. A linear relationship with the slope of 0.895 between the acidity of the OH-group and the basicity of the amino group has been observed.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИТРОСОСОЕДИНЕНИЙ.

У. О внутримолекулярном характере перегруппировки
хирноароматических нитрозаминов.

Е.Д.Беляев, Т.И.Никуличева

Сибирский технологический институт

г.Красноярск

Поступило 2 мая 1970 г.

Изучена кинетика превращения м-метил- *N* -нитрозо- *N* -метиланилина в среде H_2SO_4 при $t = 25 \pm 0,1^\circ C$. Реакция протекает в двух направлениях, которые включают денитрозирование и внутримолекулярную перегруппировку. Внутримолекулярность образования 3-метил-4-нитрозо- *N* -метиланилина подтверждается первым порядком по нитрозамину и уравнением скорости, которое соответствует мономолекулярным необратимым реакциям.

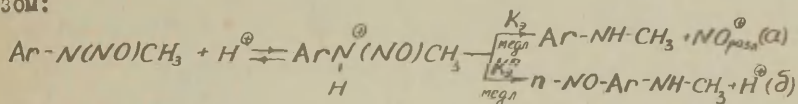
В работе [1] нами было показано, что в определенных условиях превращение *N*-нитрозо- *N* -метиланилинов в кислоте (перегруппировка Фишера-Хеппа) носит внутримолекулярный характер.

В работе английских исследователей [2], которые для изучения механизма перегруппировки проводили реакцию в присутствии $HN^{15}O_2$ были получены результаты, подтверждающие наши данные. Однако авторы допускают, что перегруппировка могла быть следствием реакции двух молекул нитрозо-

амин между собой.

Мы считаем подобное допущение необоснованным, поскольку в работе [1] было показано, что в уравнение скорости превращения нитрозаминов концентрация последних входит в первой степени, то есть реакция имеет первый порядок по нитрозамину. Для большей убедительности ниже мы помещаем дополнительный материал, свидетельствующий о правильности наших представлений относительно механизма изучаемой реакции.

С учетом предварительного равновесия рассматриваемый механизм превращения нитрозаминов выглядит следующим образом:



где: K_2 - экспериментальная константа скорости денитро-
зирования,

K_2' - экспериментальная константа скорости перегруппировки.

Скорость превращения нитрозаминов в соответствии с предлагаемой схемой выражается следующим образом:

$$V_{\text{общ}} = K_{\text{общ}} [\text{HA}] = V + V_n = K_2 [\text{HA}] + K_2' [\text{HA}]$$

где: $V_{\text{общ}}$ - общая скорость превращения нитрозаминов;

$K_{\text{общ}}$ - константа скорости превращения нитрозаминов;

$[\text{HA}]$ - текущая концентрация нитроамина;

V - скорость реакции денитрозирования;

V_n - скорость перегруппировки.

Таблица I.

Значения констант скорости превращения 3-метил-*N*-нитрозо-*N*-метиланилина, определенные в среде H_2SO_4 ($H_0 = -1,57$) при $t = 25^\circ \pm 0,1^\circ C$.

№ опыта	$[HA] \cdot 10^4 M/l$	$K_{общ} \cdot 10^4 сек^{-1}$	$K_3 \cdot 10^4 сек^{-1}$	$K_3^n \cdot 10^4 сек^{-1}$	K_3^n / K_3
1	1,2	4,45	3,48	0,97	0,28
2	4,0	4,60	3,77	0,83	0,22
3	7,0	4,03	3,15	0,88	0,28
4	10,0	4,18	3,29	0,89	0,27
5	14,0	4,03	3,22	0,81	0,25
6	20,0	4,65	3,78	0,87	0,23

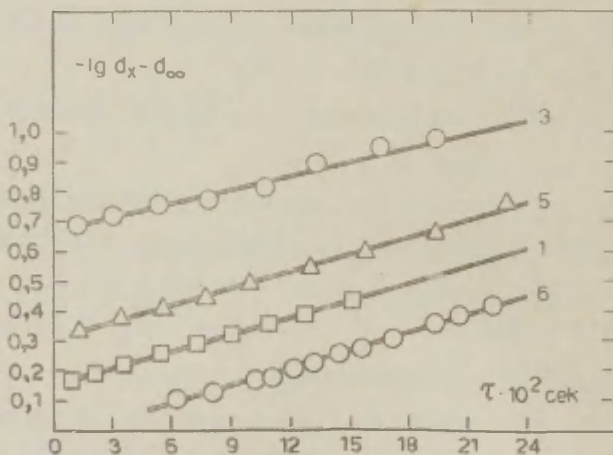


Рис. I.

Для проверки порядка реакции по нитрозамину, как и в предыдущей работе [1], мы определяли константы скорости ($K_{\text{общ.}}$, K_3 и K_3^n) при различных концентрациях нитроزامина, которая в настоящей работе изучалась в более широких пределах, чем в работе, проделанной ранее [1]. Поскольку реакция проводится в условиях поведомолекулярного процесса (избыток кислоты), реакции денитрозирования и перегруппировки могут рассматриваться как параллельные реакции типа $A \xrightarrow{B} C$. В этом случае в соответствии с принципом Вегштейндера [3] отношение концентраций продуктов реакции в любой момент времени представляет отношение K_3^n/K_3 . Величина $K_{\text{общ.}} = K_3 + K_3^n$, что позволяет найти K_3 и K_3^n . В качестве объекта исследования был выбран 3-метил-*N*-нитрозо-*N*-метиланилин. Величина отношения концентраций продуктов реакции 3-метил-4-нитрозо-*N*-метиланилина и 3-метил-*N*-метиланилина равная K_3^n/K_3 определялась по завершении реакции. Значения $K_{\text{общ.}}$, K_3^n/K_3 , K_3 и K_3^n приведены в таблице I.

Результаты опытов 2, 4 и 6 взяты из работы [1].

Во всех случаях процесс описывался уравнением скорости для мономолекулярных реакций, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. I, где показана логарифмическая анаморфоза превращения нитроزامина. Номера прямых, выражающих эту зависимость, соответствуют номерам опытов табл. I.

Анализируя данные табл. I и рис. I, можно заключить, что величины $K_{\text{общ.}}$, K_3^n/K_3 и, следовательно значения K_3 и K_3^n не зависят от концентрации нитроزامина. Факт независимости

величины констант скорости от концентрации нитрозамина свидетельствует о том, что как реакция денитроозирования, так и внутримолекулярная перегруппировка имеют первый порядок по нитрозамину. Таким образом, сделанный ранее вывод о внутримолекулярном превращении нитрозаминов [1] является правильным, а образование С-нитрозосоединения не является следствием реакции двух молекул нитрозамина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические измерения производились по ранее описанной методике [1]. Расчет К общ. производился по уравнению для мономолекулярных реакций:

$$K_{\text{общ.}} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{d_0 - d_{\infty}}{d_x - d_{\infty}}$$

где d_0 - начальная плотность нитрозамина;
 d_x - плотность в данный момент времени;
 d_{∞} - плотность в конце реакции.

Для расчета концентраций продуктов реакции использовалось более точное значение молярного коэффициента экстинкции 3-метил-4-нитрозо- \sqrt -метиланилина $\epsilon_{\lambda=330} = 20300$ вместо величины $\epsilon_{\lambda=330} = 18000$, используемой в ранее проделанной работе. Точность измеренных констант (К общ.) составляла 3-7 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.И.Аслаповская, Е.Ю.Беляев, В.П.Кумарев, Б.А.Порай-Кошиц, Реакционная способность органических соединений, 5, вып. 2(16), 456 (1968).

2. G. Steel, D.L.H.Williams, Chem.Comm., 975-976 (1969).
3. R. Wegscheider, Z. phys. Chem., 30, 593 (1899)

Structure and Properties of Nitroso Compounds.
V. On the Character of Molecular Rearrangement
of Alkyl Aryl Nitroso Amines

E.Yu.Belayev, T.I.Nikulitcheva

Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk

Received May 2, 1970

S u m m a r y

The kinetics of the transformation of m-methyl-N-nitroso-N-methylaniline in H_2SO_4 at $25 \pm 0.1^\circ C$ has been studied.

The reaction has two pathways - the denitroization and the intermolecular rearrangement (see the scheme in the Russian text). The last one yielding 3-methyl-4-nitroso-N-methylaniline can be stated on the ground of the existence of the kinetical first order law in respect of nitrosoamine and the form of the kinetical equation corresponding to an irreversible monomolecular reaction (see Table 1 and Fig.1 in the Russian text).

УДК 541.127: 547.556.8:551.43.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РЯДА

α - ОКИСЕЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АЛКОГОЛЯТАМИ

АЛЮМИНИЯ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ C_3-C_4 .

КОЗЛОВА И.К., ЖОМОВ А.К.

Всесоюзный заочный политехнический институт

Поступило 2 мая 1970 г.

Изучена кинетика и механизм реакции полимеризации окиси этилена, окиси пропилена, окиси бутилена, метилглицидилового эфира и фенилглицидилового эфира при катализе изопропилатом алюминия в декагидро-нафталине, а также реакция окиси этилена в присутствии алкоколятов алюминия н-пропилового, изопропилового, н-бутилового, изобутилового, втор-бутилового и трет-бутилового спиртов. Найдено, что реакция имеет первый порядок по окиси для всех исследуемых эпоксидов и второй порядок по катализатору, независимо от строения алкоксидной группы алкоколята. Определены термодинамические параметры активации.

Реакция полимеризации α - окисей под действием алкоколятов металлов до настоящего времени изучены сравнительно мало и на механизм реакции существуют различные и противоречивые взгляды. Почти совершенно отсутствуют сведения относительно влияния растворителей, строения

α -окиси и природы алкоколята на механизм и кинетику реакции полимеризации в присутствии алкоколятов алюминия. Реакционная способность ряда α - окисей изучалась на примере окиси этилена, окиси пропилена, окиси бутилена, метилглицидилового эфира и фенилглицидилового эфира при катализе изопропилатом алюминия в декагидронафталине. Каталитическая активность алкоколятов алюминия спиртов: н-пропилового, изопропилового, н-бутилового, изобутилового, втор-бутилового и трет-бутилового изучалась на

примере реакции полимеризации окиси этилена в декагидро-нафталине.

Методика

Для определения констант скоростей реакции полимеризации окиси этилена и окиси пропилена был использован манометрический метод ^{I/}, основанный на измерении парциального давления паров окиси над реакционной массой.

Кинетику полимеризации окиси бутилена, метилглицидилового и фенилглицидилового эфиров контролировали химическим путем по изменению концентрации глицидных групп в растворе ^{2/}. Окись этилена, окись пропилена, окись бутилена и метилглицидиловый эфир очищались кипячением над твердой щелочью (окись этилена — перегонялась) с последующей перегонкой над гидридом кальция; фенилглицидиловый эфир — многократной разгонкой на ректификационной колонке с отбором средних фракций. Алкоголяты алюминия синтезировали по методике, предложенной ранее ^{3/} и очищали перегонкой над натрием с последующей многократной дистилляцией, трет-бутилат алюминия очищался по методике ^{4/}. Растворители очищались и тщательно обезвоживались по известным методикам ^{5/}.

Определение кинетических параметров реакции

Реакция полимеризации исследуемого ряда α — окисей в присутствии изопропилата алюминия при 130° в декалине идет до полного израсходования окиси с сохранением порядка до 70–90% превращения. В результате реакции образуются полимерные продукты. Кинетические линии не имели

S-образной формы и экспериментальные результаты хорошо укладывались на прямые в координатах \lg концентрации окиси — время. Постоянство констант скоростей реакции для всех исследуемых α — окисей свидетельствует о мономолекулярности реакции относительно этого реагента.

Порядок реакции по катализатору (изопропилату алюминия) при полимеризации исследуемого ряда эпоксидов определяли в растворе декагидронафталина. Выбор апротонных растворителей был крайне ограничен условием сохра-

Таблица I

Зависимость константы K скорости реакции от начальной концентрации окиси в декалине при 130°

Окись	C_8 моль/л	Константа скорости $K \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$	С кат. Al (изо- -C ₃ H ₇ O) ₃	$K_{ср} \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$
Окись этилена	0,252	5,93		
	0,335	5,80	0,03	5,86 ± 0,04
	0,368	5,85		
	0,380	5,87		
Окись пропилена	0,343	11,60		
	0,356	11,90		
	0,359	11,75	0,075	11,74 ± 0,1
	0,505	11,75		
Окись бутилена	0,8	14,60		
	1,05	15,22	0,2	15,0 ± 0,1
	2,0	15,25		
Метилглици- диловый эфир	0,5	16,88		
	0,6	17,02	0,06	17,07 ± 0,1
	0,78	17,14		
Фенилглициди- ловый эфир ^ж	0,8	13,20		
	1,0	13,10	0,2	12,9 ± 0,3
	1,2	12,41		

^ж реакцию проводили в о-дихлорбензоле

нения гомогенности раствора.

Порядок по катализатору был рассчитан из тангенса угла наклона прямых в координатах $\lg K - \lg c$ и оказался близок 2: окись этилена - 2,36; окись пропилена - 1,86; окись бутилена - 2,0; метилглицидиловый эфир - 1,86; фенилглицидиловый эфир - 2,28.

Таблица 2

Влияние концентрации катализатора на скорость реакции полимеризации α - окисей в декагидронафталине при 130°

Окись	$\begin{matrix} \text{С кат.} \\ \text{моль/л} \end{matrix}$	$\begin{matrix} K \cdot 10^{-4} \\ \text{сек}^{-1} \end{matrix}$	$\begin{matrix} K \cdot 10^{-2} \\ \text{л}^2/\text{моль}^2 \text{сек} \end{matrix}$
Окись этилена	0,017	0,235	11,7 \pm 0,2
	0,029	0,733	
	0,030	0,979	
	0,0313	1,082	
	0,0387	1,56	
	0,040	1,65	
	0,0435	2,36	
	0,0495	3,29	
Метилглицидиловый эфир	0,04	1,26	7,8 \pm 0,9
	0,055	2,40	
	0,06	2,84	
	0,10	6,79	
Окись пропилена	0,040	0,627	3,4 \pm 0,1
	0,050	0,906	
	0,079	2,085	
Фенилглицидиловый эфир	0,10	0,826	0,88 \pm 0,06
	0,12	1,237	
	0,15	2,15	
	0,20	3,84	
Окись бутилена	0,10	0,607	0,60 \pm 0,07
	0,12	0,871	
	0,14	1,180	
	0,20	2,440	

Для выяснения причины отклонения от второго порядка по катализатору был построен график (рис.1): константа скорости реакции – квадрат концентрации катализатора.

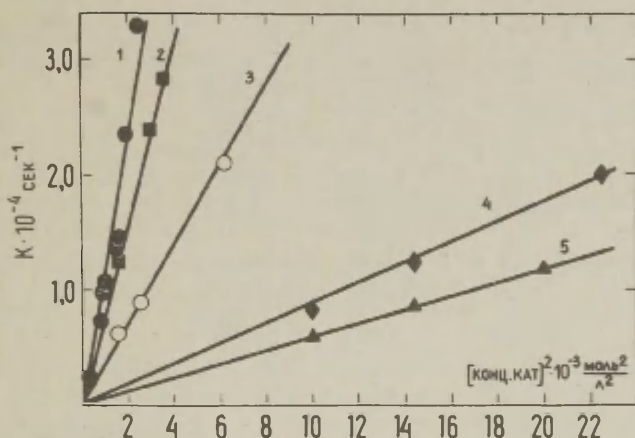


Рис.1. Зависимость константы скорости реакции от квадратичной концентрации изопропилата алюминия в декалине при 130°
1-О.Э; 2-МГЭ; 3-О.П; 4-ФГЭ; 5-о.б.

Линейная зависимость константы скорости реакции от квадрата концентрации катализатора указывает на второй порядок по катализатору, который сохраняется и для ряда алкоголятов алюминия одноатомных спиртов C_3-C_4 (таблица 3, рис.2).

Таблица 3

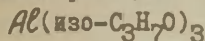
Влияние концентрации катализатора на скорость полимеризации окиси этилена в декагидронафталине при 130° при катализе алкоголями алюминия

Алкоголят алюминия	С кат. моль/л	$K \cdot 10^{-4}$ сек ⁻¹	$K \cdot 10^{-2}$ л ² /моль ² ·сек
$Al(H-C_3H_7O)_3$	0,06	0,304	
	0,07	0,387	0,92 ± 0,04
	0,09	0,851	
	0,0925	0,767	
$Al(H-C_4H_9O)_3$	0,03	0,233	
	0,04	0,434	2,69 ± 0,05
	0,06	0,993	
$Al(изо-C_4H_9O)_3$	0,03	0,515	
	0,04	0,976	6,1 ± 0,1
	0,06	2,37	
$Al(изо-C_3H_7O)_3$	0,017	0,235	
	0,029	0,733	
	0,0387	1,56	11,7 ± 0,2
	0,04	1,65	
$Al(втор-C_4H_9O)_3$	0,015	0,240	
	0,030	1,050	12,0 ± 0,5
	0,060	4,34	
$Al(трет-C_4H_9O)_3$	0,02	0,795	
	0,03	1,62	18,2 ± 0,1
	0,04	2,68	

Эти данные показывают, что, независимо от строения алкоксидной группы алкоголята, порядок по катализатору не меняется.

Таблица 4

Температурная зависимость константы скорости реакции полимеризации α - оксидов катализатор



Эпоксидное соединение	Константа скорости реакции K. 10^{-2} л ² /моль ² сек				Энергия активации E ккал/моль
	120°	125°	135°	140°	
Оксид этилена	10,9	12,88	22,2		16 ± 0,1
Оксид пропилена	4,16	5,61	10,0	13,5	18 ± 0,6
Фенилглициди- ловый эфир	0,547	0,828	1,53	2,02	21 ± 0,7
Оксид бутилена	0,303		0,88	1,042	22 ± 0,5

Таблица 5

Температурная зависимость константы скорости реакции полимеризации окиси этилена, катализируемой алкоголятами алюминия

Катализатор	Константа скорости реакции K. 10^{-2} л ² /моль ² сек при температурах					Энергия активации E ккал/моль
	120	125	130	135	140	
$Al(H-C_3H_7O)_3$			0,845	2,78	4,22	54 ± 0,2
$Al(H-C_4H_9O)_3$		1,41	2,71		5,63	30 ± 0,4
$Al(изо-C_4H_9O)_3$		4,6	6,6		13,7	24 ± 0,1
$Al(изо-C_3H_7O)_3$	10,75	12,35		21,7		16 ± 0,1
$Al(втор-C_4H_9O)_3$	9,13		12,05		18,93	12 ± 0,3
$Al(трет-C_4H_9O)_3$		13,95	15,5		20,85	9 ± 0,6

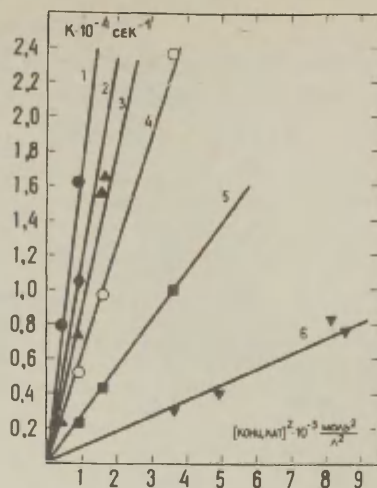


Рис.2. Зависимость скорости полимеризации окиси этилена от квадратичной концентрации катализатора
 1 $Al(\text{трет-}C_4H_9O)_3$; 2 $Al(\text{втор-}C_4H_9O)_3$;
 3 $Al(\text{изо-}C_3H_7O)_3$; 4 $Al(\text{изо-}C_4H_9O)_3$;
 5 $Al(\text{н-}C_4H_9O)_3$; 6 $Al(\text{н-}C_3H_7O)_3$

Энергетические параметры реакции

Чтобы отдельно рассмотреть влияние структуры заместителя α - окиси и строения алкоксидной группы катализатора на энергию активации, исследовалась температурная зависимость скорости полимеризации ряда α - окисей под действием изопропилата алюминия и окиси этилена в присутствии алкоголятов алюминия спиртов C_3-C_4 в декалине. (таблица 4, таблица 5).

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что с точки зрения формальной кинетики, реакция полимеризации α - окисей в растворителях при катализе алкоголятами алюминия имеет первый порядок по окиси и второй по катализатору, независимо от заместителя окиси и строения алкоксидной группы алкоголята алюминия.

Кинетическое уравнение процесса представляет собой следующее:

$$-\frac{d[\text{окись}]}{dt} = K [\text{окись}] [\text{катализатор}]^2$$

Сохранение порядка реакции по окиси до 70-90% ее превращения показывает, что константа иницирования полимеризации K_i равна константе роста цепи K_p . Сохранение порядка по катализатору независимо от его строения, а также различная каталитическая активность в зависимости от алкоксидной группы OR алкоголята, говорит, что активными центрами полимеризации являются нетрансформированные молекулы алкоголята. При полимеризации α -окисей под действием алкоголятов алюминия ведущую роль играет вся группировка $Al(OR)_3$, поскольку отщепление алкоксидных радикалов и какое-либо превращение исходного алкоголята в алкогольат с присоединенной молекулой (или молекулами) α -окисей привело бы к нивелированию реакционной способности алкогольатов алюминия. Можно считать, что каталитическое действие алкоголята алюминия заключается в координирующей способности алюминия, имеющего вакантную электронную орбиту. Влияние алкоксигруппы алкоголята заключается только в изменении поляризации атома алюминия, вернее, в изменении его координирующих свойств во всех стадиях полимеризации эпоксидов. Более детальный анализ механизма полимеризации будет изложен в последующих сообщениях.

Литература

1. Лебедев Н.Н., Смирнова М.М., Известия высш. учебн. заведений, Химия и химическая технология, 3, 104, 1960.
2. Nikolet В.Н., Poulter Т.С., J. Am. Chem. Soc., 52, 3, 1186, 1930.
3. Козлова И.К., Нефтепереработка и нефтехимия, 8, 29, 1968.
4. "Общий практикум по органической химии", М., Издатинлит, 1965, стр. 640.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., "Органические растворители".

Kinetics of Polymerization of Some α -Oxides
Derived from Isomeric C_3 and C_4 Alcohols

I.K.Kozlova, A.K.Zhomov

All-Union Correspondence Polytechnical Institute

Received May 2, 1970

S u m m a r y

The kinetics of polymerization of ethylene, propylene, and butylene oxides, as well as methyl- and phenyl-glycidin esters, catalyzed by aluminium iso-propylate at 130°C in decalin have been studied. For the α -oxides investigated the first-order equation in respect of oxide (see Table 1 in the Russian text) and the second-order equation in respect of catalyst (see Table 2 and Fig. 1). can be written.

In case of ethylene oxide in decahydronaphtalene at 130°C in the presence of aluminium alcoholates of n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, and tert-butyl alcohols the second order is retained. (see Table 3 and Fig. 2). The temperature dependence of the polymerization rate of α -oxides in the presence of aluminium iso-propylate (see Table 4) and that of ethylene oxide in the presence of aluminium alcoholates of C_3 - C_4 alcohols (see Table 5) has been investigated.

ПРОТОНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЗУЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Т.К. Родима, Д.Л. Халдна

Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, ЭССР

Поступило 30 марта 1970 г.

Спектрофотометрическим методом исследована протонизация ряда производных азулена в водных растворах хлорной кислоты вплоть до концентрации 60%. Вычислены значения соответствующей функции кислотности H_M . Различие между функциями кислотности H_M и H_R доходит до 0,8 единиц в наиболее концентрированных из изученных растворов $HClO_4$.

По данным Дено¹ протонизация азулена в системе $H_2O-H_2SO_4$ описывается функцией кислотности H_R . Однако этот вывод не подтвердился при дальнейшем исследовании основности азулена и его производных в водных растворах серной кислоты².

Что же касается водных растворов $HClO_4$, то в этой среде по данным Лонга и Шульзе³ протонизация азулена и некоторых его производных в первом приближении все же определяется функцией кислотности H_R (и соответствующей pK_{MH}^+). Но там же³ высказано мнение о том, что на самом деле для азуленов, протнизирующих на атом углерода должна существовать своя функция кислотности H_M несколько отличная от H_R . Это объясняется предполагаемой специфической сольватацией непротонизованной формы арилкарбинолов, использованных для измерения функции кислотности H_R , исходя из которой вычисляется $H_R = H_R - \log a_{H_2O}$. Действительно, в случае водных растворов H_2SO_4 уже показано, что функции кислотности H_M и H_R не совпадают^{2,4}. В настоящей работе измерена функция кислотности H_M для водных растворов $HClO_4$.

Экспериментальная часть

Методика измерений, литературные ссылки на синтезы, очистка и физические константы использованных реактивов приведены в работе². Растворы хлорной кислоты готовились весовым способом, исходя из дистиллированной воды и 58,4%-ной хлорной кислоты марки "х.ч.", точная концентрация которой устанавливалась весовым титрованием по HgO ⁵. Более концентрированная хлорная кислота готовилась путем перегонки хлорной кислоты марки "ч". Индикаторные отношения (I) вычислялись по уравнению

$$I = \frac{[\text{MH}^+]}{[\text{M}]} = \frac{\varepsilon_{\text{M}^-} \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{\text{MH}^+}}, \quad (1)$$

где ε_{M} и $\varepsilon_{\text{MH}^+}$ молярные коэффициенты погашения, непротонизованной (M) и протонизованной (MH^+) форм индикатора соответственно, ε — молярный коэффициент погашения смеси M и MH^+ форм индикатора. Использовался спектрофотометр EPS-3T фирмы "Hitachi". Толщина слоя раствора была 5 см, температура $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Значения I вычислялись при 2-3 разных длинах волн вблизи главного максимума поглощения непротонизованной формы индикатора. Полученные значения I сходились хорошо. В таблице I приведены значения I, использованные в дальнейших расчетах. Оптическая плотность (D) растворов I-хлоразулена, I,3-дихлоразулена и I-цианазулена в промежутке $\lg I = -1,8 \div +1,8$ меняется во времени. Поэтому значения молярного коэффициента погашения названных индикаторов вычислялись экстраполяцией значений D к моменту приготовления раствора.

Таблица I

Значения индикаторного отношения (I) производных
азулена в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ ($25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$)

% HClO_4	log I	% HClO_4	log I	% HClO_4	log I
4,6,8-триметилазулен ($\lambda = 267 \text{ нм}$)*		I-метилазулен ($\lambda = 282 \text{ нм}$)		азулен ($\lambda = 278 \text{ нм}$)	
0,30	-0,934	4,84	-0,902	9,78	-1,079
0,71	-0,574	4,90	-0,868	14,64	-0,575
1,04	-0,440	7,24	-0,621	17,06	-0,317
1,46	-0,103	9,66	-0,344	19,67	-0,015
1,56	-0,058	11,92	-0,015	21,77	+0,177
2,00	-0,046	12,26	+0,019	24,42	+0,505
2,80	+0,153	14,32	+0,211	26,65	+0,701
2,87	+0,311	16,30	+0,421	29,13	+1,175
3,73	+0,511	19,16	+0,738		
3,77	+0,580	21,13	+0,955		
4,99	+0,738	24,07	+1,181		
7,14	+1,314				
I-хлоразулен ($\lambda = 282 \text{ нм}$)		I,3-дихлоразулен ($\lambda = 285 \text{ нм}$)		I-цианазулен ($\lambda = 296 \text{ нм}$)	
26,07	-1,062	35,30	-1,191	45,46	-2,275
29,12	-0,706	38,59	-0,802	50,26	-1,566
31,53	-0,419	40,16	-0,610	52,11	-1,157
33,77	-0,098	41,12	-0,512	53,53	-0,729
35,90	+0,180	42,00	-0,316	54,74	-0,465
37,14	+0,371	43,37	-0,143	55,14	-0,309
38,79	+0,628	44,16	+0,201	55,93	-0,089
41,03	+1,029	44,92	+0,376	56,60	+0,098
		45,94	+0,477	56,61	+0,122
		46,08	+0,513	57,03	+0,191
		46,94	+0,891	57,93	+0,624
		51,61	+1,362	59,03	+0,922
		52,00	+1,633	60,47	+1,198

*Надо отметить, что значения $\log I$ 4,6,8-триметилазулена при $\lambda = 288 \text{ нм}$ немного отличаются от значений приведенных в таблице I. На значения функции кислотности pH это практически не влияет.

Обсуждение результатов.

Исходной точкой при вычислении значений функции кислотности H_M по уравнению

$$H_M = pK_{MH^+} - \log \frac{[MH^+]}{[M]} \quad (2)$$

выбрано значение $H_R' = 0,97 = H_M$ в 1%-ом растворе $HClO_4$ ^{6,7} так как там весьма вероятно, $\frac{f_{ROH}}{f_{R^+}} = \frac{f_M}{f_{MH^+}}$ ². Таким образом из данных, приведенных в таблице I, получено для 4,6,8-триметил-азудена значение $pK_{MH^+} = +0,57$. Это значение принималось за основу при вычислении шкалы H_M и численных значений pK_{MH^+} других индикаторов. Использовалась стандартная методика вычисления функции кислотности^{8,9}. Значения индикаторного отношения I взяты из табл. I. Следует отметить, что в ряду использованных индикаторов соблюдается постулат Гамметта¹⁰

$$\frac{f_{M1}}{f_{M1H^+}} = \frac{f_{M2}}{f_{M2H^+}} = \dots \quad (3)$$

Таблица 2.

Значения функции кислотности H_M для водных растворов хлорной кислоты при $25,0 \pm 0,2^\circ C$.

% $HClO_4$	H_M	% $HClO_4$	H_M	% $HClO_4$	H_M
I	+0,97	18	-1,69	42	-4,89
2	+0,52	20	-1,91	44	-5,32
3	+0,27	22	-2,13	46	-5,76
4	-0,02	24	-2,34	48	-6,37
5	-0,20	26	-2,59	50	-6,67
6	-0,36	28	-2,86	52	-6,98
7	-0,46	30	-3,12	54	-7,60
8	-0,56	32	-3,39	56	-8,17
10	-0,79	34	-3,66	58	-8,74
12	-1,03	36	-3,92	60	-9,28
14	-1,25	38	-4,27		
16	-1,47	40	-4,55		

Таблица 3

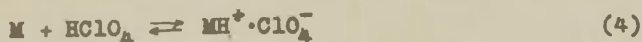
Протонизация производных азулена в хлорной кислоте

Индикатор	Значение при $I=1.00$				$-\frac{d \log I}{dH_0}$	$-\frac{d \log I}{dH_{R'}}$
	H_{HClO_4}	H_7	$H_{R^{4,5}}$	$H_{R'_{MH^+}}$		
4,6,8-трииметилазулен	1,85	-	+0,57	+0,57	-	-
I-метилазулен	13,6	-0,58	-1,5	-1,08	1,72	0,83
азулен	19,8	-0,94	-2,32	-1,88	1,73	0,85
I-хлоразулен	34,3	-1,91	-4,35	-3,70	1,82	0,87
I,3-дихлоразулен	43,3	-2,70	-5,90	-5,16	1,87	1,05
I-цианазулен	56,1	-4,50	-8,90	-8,20	1,63	1,00

Вычисленные значения H_M и pK_{MH^+} приведены в таблицах 2 и 3 соответственно.

При сопоставлении функций кислотности H_M и H_R , легко заметить (см. рис. 1), что в промежутке от 5 до 20% $HClO_4$ (по массе) наблюдается рост разности $H_M - H_{R'}$ от 0 до 0,5. При дальнейшем увеличении концентрации $HClO_4$ H_M и $H_{R'}$ меняются почти параллельно друг другу. Так в интервале от 20 до 60% $HClO_4$ (по массе) $\frac{\Delta H_M}{\Delta H_{R'}} = 0,96$ и разность $H_M - H_{R'} = 0,5 \pm 0,8$. Несмотря на это, на наш взгляд Лонг и Шульзе³ правы утверждая, что для азуленов существует своя собственная функция кислотности H_M : вряд ли можно объяснить разность $H_M - H_{R'} = 0,8$ в 60% $HClO_4$ одними лишь экспериментальными погрешностями. Кроме того, в водных растворах серной кислоты функции кислотности H_M и $H_{R'}$ несомненно отличаются друг от друга (см. сообщения^{2,4}).

Представляет также интерес сопоставить функции кислотности H_M и $H_{R'}$ с термодинамической активностью кислоты a_{HClO_4} , вычисленной нами исходя из данных работы⁷ (см. табл. 4). Если допустить, что азулены (M) протонируются по уравнению



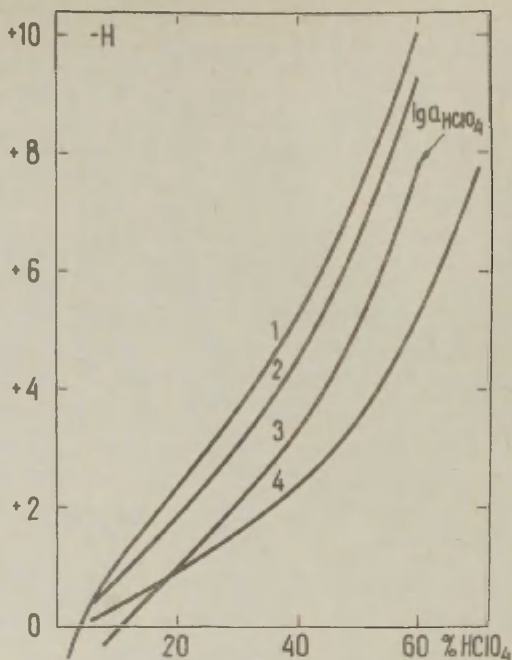


Рис. I. Функций кислотности H_R' , H_M , H_o и $\log a_{HClO_4}$ в водных растворах хлорной кислоты.

- 1 - H_R' , вычислена нами по данным работ^{6,7},
 2 - H_M , измерена нами индикаторами-азуленами,
 3 - $\log a_{HClO_4}$ (см. таблицу 4),
 4 - H_o .

то легко показать, что

$$\log a_{HClO_4} = \log \frac{[MH^+ \cdot ClO_4^-]}{[M]} + \log \frac{f_{MH^+ \cdot ClO_4^-}}{f_M} - pK; (5)$$

Таблица 4

Значения $\log a_{\text{HClO}_4}$ и $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$
 при 25°C ; $\log a_{\text{HClO}_4} = 2 \log a_{\pm} = 2 \log (m \cdot \gamma_{\pm})$

м моляльность	γ_{\pm}	$\log a_{\text{HClO}_4}$	a_{HClO_4} по массе	$\log a_{\text{H}_2\text{O}}$
0,3	0,7719	-1,272	2,92	-0,488 · 10 ⁻²
0,5	0,7742	-0,825	4,78	-0,762 · 10 ⁻²
0,8	0,8055	-0,382	7,34	-0,0127
1,0	0,8354	-0,156	9,13	-0,0163
1,2	0,8716	+0,038	10,76	-0,0202
1,5	0,9395	0,298	13,04	-
2,0	1,087	0,674	16,75	-0,0380
3,0	1,513	1,314	23,10	-0,0659
4,0	2,260	1,912	28,45	-0,102
5,0	3,411	2,464	33,06	-0,146
6,0	5,264	2,998	37,70	-0,198
7,0	8,336	3,532	41,35	-0,260
8,0	13,43	4,062	44,6	-0,330
9,0	21,96	4,592	47,5	-0,410
10,0	36,39	5,122	50,0	-0,496
11,0	59,77	5,636	52,5	-0,590
12,0	98,07	6,140	54,5	-0,691
13,0	158,7	6,630	56,5	-0,800
14,0	254,1	7,100	58,3	-0,912
15,0	408,1	7,820	60,0	-1,030
16,0	636,6	8,016	61,6	-1,153

Тогда $I = \frac{[M] \cdot f_M}{f_{\text{MH}^+\text{ClO}_4^-}}$ и $H_M = -\log a_{\text{HClO}_4} - \frac{f_M}{f_{\text{MH}^+\text{ClO}_4^-}}$.

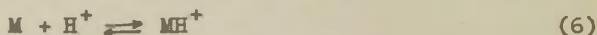
При условии $\frac{f_M}{f_{\text{MH}^+\text{ClO}_4^-}} = \text{const.}$ должно соблюдаться соотношение

$\frac{dH_M}{d \log a_{\text{HClO}_4}} = 1$. Фактически мы имеем $\frac{dH_M}{d \log a_{\text{HClO}_4}} = 1,08$ (в интервале от 20 до 60% HClO_4 по массе). Аналогично для функции кислотности H_R получается $\frac{dH_R}{d \log a_{\text{HClO}_4}} = 1,12$. Так как

средние значения производных $\left(\frac{-dH}{d \log a_{HClO_4}}\right)$ весьма близки к единице, то мы не можем в категорической форме утверждать, что схема типа (4) не применима для описания протонизации азуленов (и арилкарбинолов) в водных растворах хлорной кислоты.

В работе^{II} предложена гипотеза о существенной роли комплексов типа $B \dots H^+ \cdot nH_2O$ при наблюдаемой протонизации малоосновных индикаторов Гамметта (т.е. замещенных нитроанилинов с $pK_{AB} < -3$). Такая точка зрения подтверждается почти одинаковой зависимостью H_0 от $\log a_{H_2O}$ в случае разных систем состоящих из воды и сильной кислоты^{9,12+15}. В связи с этим на рис. 2 приведены зависимости H_M (а также H_N ¹⁶) от $\log a_{H_2O}$ для водных растворов H_2SO_4 и $HClO_4$. Из рис. 2 видно, что зависимость H_M от $\log a_{H_2O}$ для систем $H_2O-H_2SO_4$ и $H_2O-HClO_4$ очень существенно отличаются друг от друга.

Исходя из этого и учитывая характер зависимости коэффициента активности f_M азуленов от состава системы вода-серная кислота¹⁷, мы не видим признаков, говорящих о сколько-нибудь заметном участии комплексов $M \dots H^+ \cdot nH_2O$ в наблюдаемой равновесной протонизации азуленов в водных растворах H_2SO_4 и $HClO_4$. Поэтому не исключена возможность, что протонизацию азуленов (протонизирующихся по атому углерода в положениях I или 3³) можно описать (вместо (4) или наряду с (4)) также и уравнением



Если азулены протонизируются по схеме (6), то неизбежно встает вопрос: можно ли считать функцию кислотности H_M мерой активности протонов $\left(a_{H^+} = \frac{a_{H^+} \cdot x_{H_2O}}{a_{H_2O}^x}\right)$ ^{13,20} в этих средах? Постановка такого вопроса вполне уместно, так как — с одной стороны неонизованная форма (M) азуленов (протонизирующихся на атом углерода³) повидимому не сольватирована в смысле специфической сольватации^{17,20,24}, и — с другой стороны в ионе MH^+ заряд присоединившегося протона делокализован²¹⁺²³,

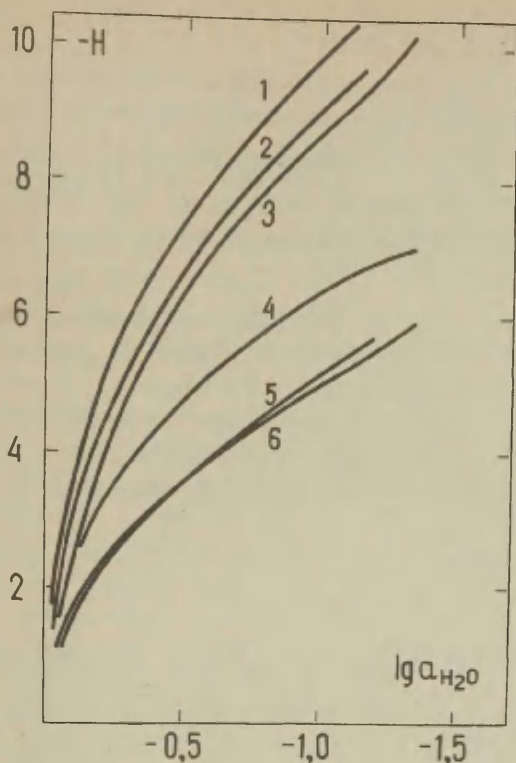


Рис. 2. Зависимость между $\log a_{H_2O}$ и функциями кислотности H_0 , H_M и H_R' в водных растворах серной и хлорной кислот*.

- | | |
|---|--|
| 1 - H_R' в $HClO_4$ ^{6,7} , | 4 - H_M в H_2SO_4 ^{3,4} , |
| 2 - H_M в $HClO_4$, | 5 - H_0 в $HClO_4$ ⁹ , |
| 3 - H_R' в H_2SO_4 ^{18,19} , | 6 - H_0 в H_2SO_4 . |

*Значения $\log a_{H_2O}$ для системы $H_2O-H_2SO_4$ взяты из работы¹⁹, а для системы $H_2O-HClO_4$ вычислены по данным работы⁷ (см. табл. 4).

что может служить причиной отсутствия эффектов специфической сольватации у иона MH^+ 20,24 .

Таким образом в рамках применимости схемы (6), мы пока не видим серьезных аргументов, говорящих против гипотезы $H_M = a_{H^+}$ (т.е. $\frac{f_M}{f_{MH^+}} = 1$). Конечно, отсюда ни каким образом не следует, что эта функция кислотности (H_M) должна описывать равновесную протонизацию большинства слабых органических оснований²⁰.

Примечание: Во время подготовки рукописи настоящей работы к печати стала нам доступной работа М. Ригена²⁵ по измерению аналогичной функции кислотности H_C . В водных растворах $HClO_4$, H_M и H_C отличаются друг от друга незначительно (до 0,5 единиц, и это связано в первую очередь с неодинаковым выбором исходных точек построения шкал кислотности H_M и H_C).

Л и т е р а т у р а

1. N.C. Deno, J. Bollinger, N. Friedman, K. Hafer, J.D. Hodge, J.J. Houser, J. Am. Chem. Soc., 85, 2998 (1963).
2. Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Э.Э.-Ю. Варьенд, Этот журнал, 5, №2(16), 466 (1968).
3. F.A. Long, J. Schulze, J. Am. Chem. Soc., 86, 327 (1964).
4. Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Этот журнал, 6, № I(19), 227, (1969).
5. К. Бабко, И.В. Пятницкий, Количественный анализ, Изд. хим. лит., Москва, 491, (1956).
6. N. Deno, H. Berkheimer, W. Evans, H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 81, 2344, (1959).
7. R. Naase, K.-H. Dücker, H.A. Küppers, Berichte der Bunsengesellschaft, 69, 97 (1965).
8. M.A. Paul, F.A. Long; Chem. Rev., 57, 1, (1957).
9. М.И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
10. L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721, (1932).

11. Д.Л. Халдна, Т.К. Родима, Этот журнал, 3, 169, (1966).
12. P.A.H. Wyatt, Discussions Faraday Soc., № 24, 162 (1957).
13. E. Högfelddt, Acta chem. scand., 14, 1627, (1960).
14. E.M. Arnett, G.W. Mach, J. Am. Chem. Soc., 88, 1177, (1966).
15. D.H. McDaniel, L.H. Stenert, J. Am. Chem. Soc., 88, 4826, (1966).
16. E. Högfelddt, Acta chem, scand., 16, 1054, (1962).
17. Т.К. Родима, Д.Л. Халдна, Э.Э.-Д. Варьенд, Э.Р. Соонике, Этот журнал, 6, № 2, 527, (1969).
18. E.M. Arnett, R.D. Bushick, J. Am. Chem. Soc., 86, 1564, (1964).
19. W.F. Giaque, E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62, (1960).
20. Д.Л. Халдна, Этот журнал, 5, 489, (1968).
21. G.J. Ray, A.K. Colter, D.G. Davis, D.E. Wisnosky, R.J. Kurland, Chem. Comm., 1968, 815.
22. S.S. Danyluk, W.G. Schneider, J. Am. Chem. Soc., 82, 997, (1960).
23. Е. Хельброннер, в Небензоидные ароматические соединения, И.Л., Москва, 256 (1963).
24. N.C. Deno, in Survey of Progress in Chemistry, Academic Press, N.Y. 2, 155, (1964).
25. M.T. Reagan, J. Am. Chem. Soc., 91, 5506 (1969).

Protonation of Azulenes in Aqueous Solutions of Perchloric Acid.

T. Rodima, Ü, Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

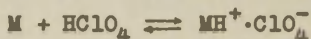
Received March 30, 1970.

S u m m a r y

Spectrophotometric procedures have been used to make quantitative measurements of the equilibrium protonation of the following azulenes in aqueous solutions of perchloric acid: 4,6,8-trimethylazulene, 1-methylazulene, azulene, 1-chloroazulene, 1,3-dichloroazulene, 1-cyanoazulene. A step-wise procedure has been used to construct the respective acidity function H_M for aqueous solutions of perchloric acid (see Table 2 in Russian text). The acidity scale H_M differs slightly from H_R' (see Fig. 1 in Russian text).

The acidity function H_M correlates rather well with the thermodynamic activity of perchloric acid; the respective slope

$$\text{pe} \frac{dH_M}{d \log a_{\text{HClO}_4}} = -1.08. \text{ Therefore the equilibrium}$$



cannot be ruled out at the protonation of azulenes (M). On the other hand, there is no reason to eliminate the equilibrium



If the latter equilibrium predominates then, probably, as a first approach $H_M = -\log a_{\text{H}^+}$ (in aqueous solutions of perchloric acid).

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ БЕНЗОЙНЫХ
КИСЛОТ

Л.Н.Быков, С.И.Петров

Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева,
Москва А-47, Миусская пл., д.9.Московский технологический институт пищевой промышленности,
Москва А-80, Волоколамское шоссе, д.11.

Поступило 11 апреля 1970 г.

Рассмотрено дифференцирующее действие амфипротных растворителей в отношении m - и n -производных бензойной кислоты на основе уравнения Гаммета. Рассчитаны значения константы ρ для диссоциации бензойных кислот в среде спиртов, кетонов, диметилформаида, диметилсульфоксида и ацетонитрила с использованием литературных данных по термодинамическим и концентрационным константам диссоциации. Полученные значения константы ρ позволили расположить исследованные растворители в следующий ряд по мере уменьшения их дифференцирующего действия: диметилсульфоксид (3,1) > ацетонитрил (2,8) > диметилформаид (2,65) > метилэтилкетон (\approx 2,41) > ацетон (\approx 2,30) > изопропиловый спирт (\approx 2,01) > этиловый спирт (1,67) > метиловый спирт (1,38) > вода (1,0).

В данной работе рассмотрено дифференцирующее действие амфипротных растворителей в отношении m - и n -производных бензойной кислоты как наиболее изученного класса соединений. К числу амфипротных растворителей были отнесены растворители, кислотные и основные свойства которых не превышают соответствующие свойства воды: спирты, кетоны, ацетонитрил и

диметилформамид; исключение составляет диметилсульфоксид, основные свойства которого несколько больше основных свойств воды. В качестве количественной характеристики дифференцирующего действия растворителей использовано значение константы ρ в уравнении Гаммета, величина которой для бензойных кислот численно равна коэффициенту α в уравнении /1/:

$$\rho K_A(\text{нр}) = \alpha \rho K_A(\text{H}_2\text{O}) + \beta.$$

если принять, что σ -константы заместителей при переходе от воды к амфипротным растворителям не меняют своего значения. Как правило, влияние растворителя на величину σ -констант невелико; лишь некоторые заместители (например, OH-группы) характеризуются значительно различающимися σ -константами при изменении растворителя. Такие изменения σ -констант связывают с изменением сольватации полярных групп заместителей, например, за счет характера водородных связей между заместителем и молекулами растворителя /2,3/. Влияние растворителя на значение ρ -константы не может быть учтено с помощью диэлектрической постоянной (ϵ) среды, как это предполагал Гаммет. Известно, например, что соотношение :

$$\rho = \left(1.78 + \frac{67}{\epsilon} \right) \left(\frac{1.06}{2.8^n} \right),$$

(где n - число атомов, отделяющих реакционный центр от фенильного атома углерода) удовлетворительно выполняется в случае бензойных кислот для воды, этиленгликоля, метилового и этилового спиртов, но не подтверждается для н.-пропилового, н.-бутилового спиртов и водно-диоксановых смесей /4/.

Использование в уравнении Гаммета значений σ -констант, известных для водных растворов, не дает возможности получить константу ρ , которая бы отражала влияние растворителя на передачу только индукционного эффекта заместителей. В этом отношении интересен способ оценки константы ρ^* предлагаемый Пальмом /2/, основанный на использовании универсальных индукционных постоянных алифатических заместителей σ^* -Тафта и универсальной индукционной постоянной

взаимодействия α^* . Однако отсутствие в литературе достаточного количества данных по pK_a алифатических карбоновых кислот в неводных растворителях не позволяет использовать такой путь оценки влияния растворителя на значение ρ^* -константы. Поэтому можно считать, как подчеркивается в ряде монографий /2,3/ и работ /5,6,7/, что в настоящее время наиболее слабым местом всех количественных теорий эффектов заместителей является мало изученное влияние растворителей.

В ранее опубликованных обзорах /5,6/ приведены значения константы ρ для реакций диссоциации бензойной кислоты в среде некоторых спиртов, водно-спиртовых и водно-диоксидных смесей. В отличие от Джаффе /5/ в своем обзоре Уеллс /6/ приводит также значения ρ , полученные по методу, описанному в работе /8/, в которой используется в качестве реакционной серии только м-производные бензойной кислоты для исключения эффекта полярного сопряжения между заместителем и реакционным центром; это приводит к увеличению значения ρ . Приведенные в обзорах /5,6/ значения ρ получены на основе значений ρ бензойных кислот, измеренных преимущественно индикаторными методами.

Новые данные по константам диссоциации м- и п-производных бензойной кислоты, измеренные электрометрическими методами /1,9-16/, позволили рассчитать значения константы ρ (табл. I). Значения констант реакции ρ , коэффициенты корреляции (r) и стандартные отклонения (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов на цифровой вычислительной машине "Проминь". В табл. I приведено также число коррелируемых величин (n).

При рассмотрении данных табл. I следует иметь в виду, что приведенные значения ρ получены на основе данных по pK_a м- и п-производных бензойной кислоты и поэтому отражают влияние растворителя на изменение индукционного, резонансного эффектов и эффекта полярного сопряжения заместителей с реакционным центром. Наиболее надежные значения относятся к метиловому и этиловому спиртам, смесям вода-этиловый спирт и диметилсульфоксиду, поскольку для расчета было использовано большее число экспериментальных точек

Таблица I

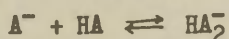
Константы реакции ρ в уравнении Гаммета для диссоциации м- и п-производных бензойной кислоты в неводных растворах

Растворители	Вычисленные из pK_a (25°C)					Вычисленные из pK_{om} (20±2°C)				
	ρ	n	r	S	ρ из /9, 10, 15, 17/	ρ	n	r	S	ρ из /16, 18/
Метиловый спирт	1,38	9	0,995	0,05	1,38; 1,55	1,42	16	0,969	0,18	-
Этиловый спирт	1,67	13	0,984	0,09	1,65; 1,67	1,68	15	0,955	0,25	1,3
33,2% этиловый спирт	-	13	-	-	1,28	-	-	-	-	-
52,0% этиловый спирт	-	13	-	-	1,40	-	-	-	-	-
73,4% этиловый спирт	-	13	-	-	1,52	-	-	-	-	-
85,4% этиловый спирт	-	13	-	-	1,53	-	-	-	-	-
Изопропиловый спирт	-	-	-	-	-	2,01	15	0,988	0,15	-
Ацетон	1,96	5	0,997	0,09	-	2,30	14	0,970	0,27	-
Метилэтилкетон	-	-	-	-	-	2,41	13	0,987	0,18	-
Ацетонитрил	2,65	4	0,998	0,09	2,8	1,91	14	0,990	0,13	-
Диметилформанид	2,65	3	0,991	0,35	-	2,42	14	0,986	0,19	-
Диметилсульфоксид	3,13	11	0,982	0,27	2,6	-	6	-	-	2,5

($n = 9+13$). Для ацетонитрила значение ρ получено без учета n -оксибензойной кислоты, так как последняя дает большее отклонение от линейности, что, по-видимому, связано с изменением σ -значения OH-групп при переходе от воды к ацетонитрилу.

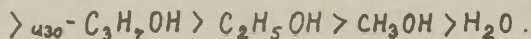
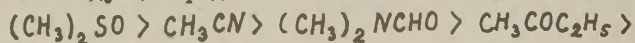
Отсутствие данных или недостаточное их количество в случае таких растворителей как изопропиловый спирт, ацетон, метилэтилкетон, диметилформамид и ацетонитрил привело к необходимости определения констант ρ также на основе относительных концентрационных констант диссоциации M - и n -производных бензойной кислоты, полученных из измерений потенциалов полунейтрализации /19/. Подобный метод был успешно применен для определения констант ρ диссоциации производных фенола в неводных растворах /20/.

Из табл. I видно, что для метилового и этилового спиртов значения ρ , полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой. Следует ожидать, что в среде кетонов, ацетонитрила и диметилформамида вследствие явления гомосопряжения, искажающего форму кривой потенциометрического титрования, значения ρ должны быть меньше истинных. Явления гомосопряжения развиты в среде растворителей, неспособных к образованию водородных связей с анионом кислоты /II, I2, 2I/. Вследствие протекания реакции:



возрастает наклон кривой в буферной области и потенциал полунейтрализации кислоты перемещается в более щелочную область. Наибольшее уменьшение ρ наблюдается в ацетонитриле, в среде которого особенно развиты процессы гомосопряжения. Для ацетона значение ρ , полученное на основе $\rho K_{отн}$, больше значения ρ , вычисленного на основе ρK_a . Это, по всей вероятности, говорит о том, что известные в литературе значения ρK_a бензойных кислот в ацетоне недостаточно правильно характеризуют дифференцирующее действие этого растворителя. Значения ρ для изопропилового спирта, ацетона и метилэтилкетона свидетельствуют о их более высоком дифференцирующем действии в отношении бензойных кислот по сравнению с метиловым и этиловым спиртами.

Таким образом, по дифференцирующему действию амфипротных растворителей на основе величины константы ρ в отношении m - и p -производных бензойной кислоты могут быть расположены в следующий ряд:



Введение воды в органический растворитель уменьшает его дифференцирующее действие, как это видно на примере водно-этанольных смесей.

Как известно, изменение дифференцирующего действия растворителей связано с изменением соотношения энергий сольватации анионов и молекул электролитов /22/. Природе сольватирующего действия растворителей посвящены многие исследования, которые показали, что при переходе от растворителя к растворителю наибольшее изменение энергии происходит при пересольватации анионов /23/. В гидроксидсодержащих растворителях при сольватации анионов велика роль водородных связей, что уменьшает различие в энергиях сольватации анионов при переходе от одного растворителя к другому. В апротонных диполярных растворителях (ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, кетон), не способных к образованию водородных связей с анионами, различия в энергиях сольватации анионов гораздо большие. Это объясняется тем, что при сольватации анионов наибольшая роль принадлежит силам электростатического и дисперсионного взаимодействия, которые связаны, с одной стороны, с такими свойствами растворителей как величина их диэлектрической проницаемости, дипольный момент и поляризуемость их молекул, с другой стороны, с величиной заряда, радиуса и поляризуемостью анионов. Все это приводит к тому, что в апротонных диполярных растворителях сольватация ионов и молекул электролита в большей степени определяется индивидуальными особенностями электролита.

Л и т е р а т у р а

Г. Н.А.Измайлов, И.Ф.Забара. В сб. работ по физ. химии, изд. АН СССР, М.-Л., 1947, стр.310.

2. В.А. Палым. Основы количественной теории органических реакций, Изд-во Химия, Л., 1967.
3. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского университета, 1966.
4. W.F. Sager, C.D. Ritchie, J. Am. Chem. Soc., 83, 3498 (1961).
5. H.H. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953).
6. P.R. Wells, Chem. Revs., 63, 171 (1963).
7. О. Эксер, Тр. конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в орг. химии. Тарту, 1962, т. I, стр. 67.
8. H. van Bekkum, P.E. Verkade, B.M. Wepster, Rec. trav. chim., 815 (1959).
9. J. Juillard, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 1727.
10. R. Thuair, C.r. Acad. sci., C267, 993 (1968).
11. J.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Jr. J. Phys. Chem., 70, 856 (1966).
12. J. Juillard, A. Mallet, C.r. Acad. sci, C264, 2098 (1967).
13. J.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Jr., S. Bhowmik, J. Am. Chem. Soc., 90, 23 (1968).
14. J. Courrot - Coupez, M. Le Déméret, Bull. Soc. Chim. France; 1969, 1033.
15. C.D. Ritchie, R.E. Uschold, J. Am. Chem. Soc., 90, 2821 (1968).
16. T. Jasinski, K. Stefaniuk, Chem. analit (Polska), 10, 211 (1965).
17. R.W. Taft, Jr. I.C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 81, 5343 (1959).
18. P.J. Parke, R.J. Simkins, Canad. J. Chem., 46, 241 (1968).
19. В.Д. Ардашникова. Автореферат канд. диссертации, МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1970.
20. A. Fischer, Y.J. Leary, R.D. Topsom, J. Vanghen, J. Chem. Soc., 1967B, 846.
21. T. Jasinski, Z. Pawlak, Zeszk. nauk. Wyzsza szkola ped. Gdanska, Mat.fis.chem., 8, 115, 141, 155 (1968).

22. Н.А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Химия, М., 1966.
23. A.J. Parker, Chem. Revs., 69, 1 (1969).

Differentiating Effect of Solvents upon
Acidity of Derivatives of Benzoic Acid

L.N.Bykov, S.I.Petrov

Moscow D.I.Mendeleev Institute of Chemical Technology, Moscow;
Moscow Institute of Technology of Food Industry, Moscow

Received April 11, 1970

S u m m a r y

On the basis of Hammett's equation the differentiating effect of some amphiprotic solvents upon m- and p-derivatives of benzoic acid has been studied. Making use of published data on the thermodynamic and concentration dissociation constants, the ρ values for the dissociation of the derivatives of benzoic acid in media such as alcohols, ketones, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide and acetonitrile, have been calculated. On the ground of the obtained ρ values the solvents investigated could be arranged in a sequence of decreasing differentiating effect as follows: dimethyl sulfoxide (ρ 3.1) > acetonitrile (2.8) > dimethylformamide (2.65) > ethyl methyl ketone (ρ 2.41) > acetone (ρ 2.30) > isopropyl alcohol (ρ 2.01) > ethanol (1.67) > methanol (1.38) > water (1.0).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

II. Этилизовалериат, этилпивалеат, β -хлорэтилпропионат, этил- β -хлорпропионат, этилмоноклорацетат, этилбензоат.

Ю.Р. Сийгур, В. Тоомес, Э.Р. Соонике,
Х.И. Куура, Ю.Л. Халдна

Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, ЭССР

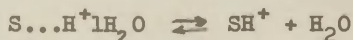
Поступило 6 мая 1970 г.

Спектрофотометрическим методом изучена равновесная протонизация перечисленных в заголовке статьи сложных эфиров в водной серной кислоте. Показано, что протонизация этих соединений не описывается функцией кислотности Гамметта H_0 , так как в большинстве случаев

$$\frac{d \lg [S]/[SH^+]}{d H_0} = 0,5 + 0,6.$$

В первом приближении можно применять функцию кислотности H_A для описания протонизации исследованных сложных эфиров, поскольку в среднем наклон

$$\frac{d \lg [S]/[SH^+]}{d H_A} \approx 0,95. \quad \text{Дегидратационная схема в виде}$$



не применима для описания протонизации исследованных сложных эфиров (за исключением может быть только этилпивалеата и этилбензоата).

В предыдущем сообщении^I были приведены литературные данные об основности сложных эфиров в водных растворах сильных кислот. Там же обсуждалась применимость функции кислотности H_0 ² и H_A ^{3,4}, а также дегидратационной схемы^{5,6} для

описания зависимости индикаторного отношения сложного эфира от состава среды.

В данном сообщении рассматривается равновесная протонизация следующих сложных эфиров в водной серной кислоте: этилизовалериат, этилпивалеат, β -хлорэтилпропионат, этил- β -хлорпропионат, этилмонохлорацетат и этилбензоат.

Экспериментальная часть.

Этилизовалериат марки "ч" очищался трехкратной ректификацией, собиралась фракция кипящая при 135,5–135,8°C (750 мм ртутн), $d_4^{20} = 0,8677$, $n_D^{20} = 1,3970$.

Этилпивалеат (любезно предоставленный нам И.В. Тальвиком) очищался двухкратной ректификацией, собиралась фракция кипящая при 118,5°C (758 мм. ртутн), $d_4^{20} = 0,8548$, $n_D^{20} = 1,3909$.

β -хлорэтилпропионат синтезировался из пропионовой кислоты и β -хлорэтилового спирта. Полученный продукт очищался двухкратной ректификацией, собиралась фракция кипящая при 44,0°C (10 мм. ртутн), $d_4^{20} = 1,0864$, $n_D^{20} = 1,4278$.

Этил- β -хлорпропионат синтезировался из β -хлорпропионовой кислоты и этилового спирта. Полученный продукт очищался двухкратной ректификацией, собиралась фракция кипящая при 162,5°C (760 мм. ртутн), $d_4^{20} = 1,1003$, $n_D^{20} = 1,4254$.

Этилмонохлорацетат марки "ч" очищался трехкратной ректификацией, собиралась фракция кипящая при 62°C (18 мм ртутн), $d_4^{20} = 1,1561$, $n_D^{20} = 1,4221$.

Этилбензоат был любезно предоставлен Б.И. Истоминым, т. кип. 84°C (10 мм. ртутн), $d_4^{20} = 1,0456$, $n_D^{20} = 1,5052$.

По данным газо-жидкостнохроматографического анализа (колонка 0,8 м трикрезилфосфата (11%) на К-2, 0,8 м вазелинового масла (10%) на К-2) очищенные сложные эфиры содержали примесей не более 0,1%.

Для приготовления растворов применялись дважды дистиллированная вода и серная кислота марки "х.ч.". Концентрации серной кислоты были установлены по буре и по окиси ртути методом весового титрования.

Ультрафиолетовые спектры поглощения сложных эфиров в водных растворах серной кислоты измерялись на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi" при темп. $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (толщины слоя раствора были 0,1, 0,2 и 1,0 см).

Все растворы сложных эфиров готовились весовым методом непосредственно перед измерениями. Концентрации сложных эфиров были в пределах $5 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ м/л, в случае этилового эфира бензойной кислоты $(1,0-5,5) \cdot 10^{-5}$ м/л.

В результате гидролиза оптическая плотность растворов меняется во времени. Поэтому спектр каждого раствора снимался трижды, через заданные интервалы времени. Путем экстраполирования оптической плотности раствора (D) до $\tau = 0$ получено значение D в момент прибавления сложного эфира к водной серной кислоте. Обратимость исследованных изменений в спектрах поглощения сложных эфиров проверялась разбавлением соответствующих растворов в 95,6%-ной H_2SO_4 до 25,0%-ного содержания H_2SO_4 .

Значения молярного коэффициента поглощения, вычисленные исходя из оптических плотностей раствора, полученного в результате разбавления, в пределах ошибки эксперимента совпадают со соответствующими значениями ϵ_λ для свежеприготовленных растворов в 25%-ной H_2SO_4 .

На рис. I-6 приведены спектры поглощения сложных эфиров в некоторых растворах серной кислоты.

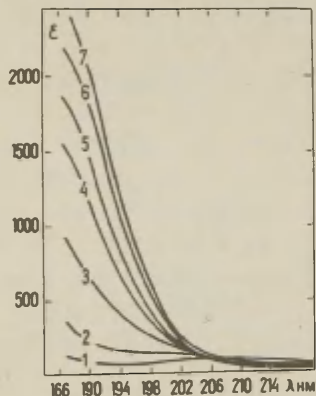


Рис. I.

Ультрафиолетовые спектры поглощения этилизовалерата в водных растворах серной кислоты при $25,0-0,2^\circ\text{C}$.
 1 - H_2O ; 2 - 64,25; 3 - 74,89;
 4 - 79,80; 5 - 83,30; 6 - 89,60 и
 7 - 99,50 вес % H_2SO_4 .

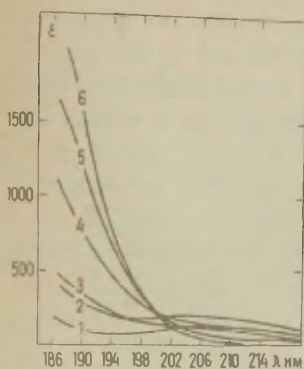


Рис. 2.

Ультрафиолетовые спектры поглощения этилпивалата в водных растворах серной кислоты при $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

1 - H_2O ; 2 - 70,60;
3 - 77,25; 4 - 80,55;
5 - 84,3; 6 - 98,41
вес % H_2SO_4 .

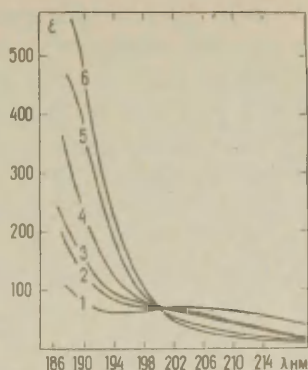


Рис. 3.

Ультрафиолетовые спектры поглощения β -хлорэтилпропионата в водных растворах серной кислоты при $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

1 - H_2O ; 2 - 70,0; 3 - 73,90;
4 - 81,40; 5 - 84,30 % и
6 - 87,40 вес % H_2SO_4 .

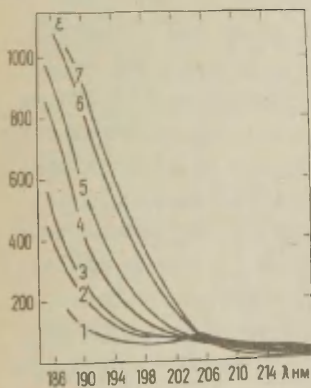


Рис. 4.

Ультрафиолетовые спектры поглощения этил- β -хлорпропионата в водных растворах серной кислоты при $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

1 - H_2O ; 2 - 70,60; 3 - 77,25;
4 - 80,55; 5 - 84,30;
6 - 95,60 % и 7 - 99,50 % H_2SO_4 .

Рис. 4.

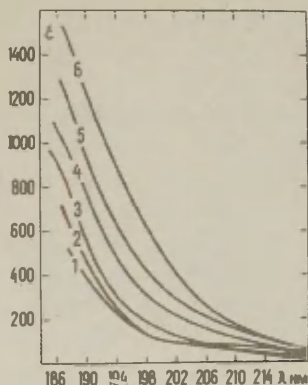


Рис. 5.

Ультрафиолетовые спектры поглощения этилмоноклорацетата в водных растворах серной кислоты при $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.
 I - H_2O ; 2 - 80,55; 3 - 84,30; 4 - 92,70; 5 - 95,60 и 6 - 99,02 вес % H_2SO_4 .

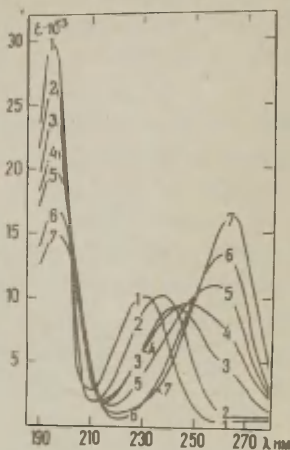


Рис. 6.

Ультрафиолетовые спектры поглощения этилбензоата в водных растворах серной кислоты при $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.
 I - H_2O ; 2 - 70,60; 3 - 81,90; 4 - 82,60; 5 - 84,31; 6 - 88,80 и 7 - 99,50 вес % H_2SO_4 .

Обсуждение результатов.

Максимум поглощения протонизованной формы (SH^+) исследованных сложных эфиров (за исключением этилбензоата) находится в далекой ультрафиолетовой части спектра с $\lambda < 185 \text{ nm}$ (см. рис. 1-5), т.е. вне рабочего диапазона использованного спектрофотометра КФС-3Т. Для указанных высших сложных эфиров индикаторное отношение I (1) вычислялось на склоне максимума поглощения протонизованной формы (SH^+). Несколько иначе обстоит дело со спектром этилбензоата: в этом случае с ростом концентрации серной кислоты наблюдается смещение максимума поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ около 230 nm (в воде) в сторону более длинных волн. На это смещение накладывается образование нового, более интенсивного максимума поглощения при длине волны $\lambda \approx 264 \text{ nm}$, принадлежащего к протонизованной форме (SH^+) этилбензоата. Такая сложная картина изменения спектра с ростом концентраций серной кислоты вызывает неко-

торую неуверенность в достоверности вычисляемых при $\lambda=230$ нм и $\lambda=264$ нм значениях индикаторного отношения I (1). В такой ситуации особый интерес привлекает к себе максимум поглощения этилбензоата с $\lambda_{\text{макс}}$ около 195 нм. Этот максимум не смещается с ростом концентрации серной кислоты, хотя его интенсивность при этом меняется весьма существенно (см. рис.6). Поэтому нам кажется, что значения I (1), вычисляемые при $\lambda = 195$ нм, являются более корректными по сравнению с аналогичными значениями, вычисленными при $\lambda = 220 - 280$ нм.

Индикаторное отношение сложного эфира дается уравнением

$$I = \frac{[S]}{[SH^+]} = \frac{\epsilon_X - \epsilon_{SH^+}}{\epsilon_S - \epsilon_X} \quad (1)$$

где ϵ_S , ϵ_{SH^+} и ϵ_X - молярные коэффициенты поглощения непротонизованной формы (S или $S \dots H^+ \cdot nH_2O$), протонизованной формы (SH^+) и их смеси соответственно. Значения ϵ_S и ϵ_{SH^+} , входящих в (1), определялись по зависимостям ϵ_λ от концентрации серной кислоты (см. рис. 7+12, а также табл. 7, значения λ выбирались на расстоянии 500 или 1000 см^{-1} друг от друга). Вычисленные по (1) значения I приведены в табл.1-6.

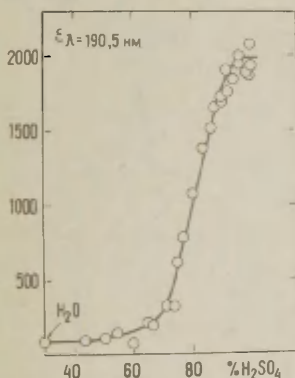


Рис. 7.

Зависимость ϵ_λ этилизо-
валериата от concentra-
ции серной кислоты

$\lambda = 190,5$ нм.

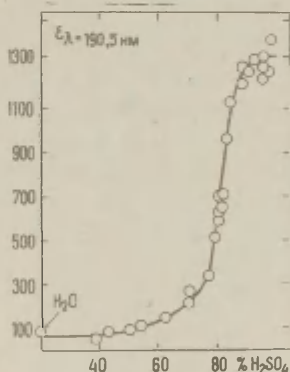


Рис. 8

Зависимость ϵ_λ этилпивалеата
от концентрации серной кис-
лоты $\lambda = 190,5$ нм.

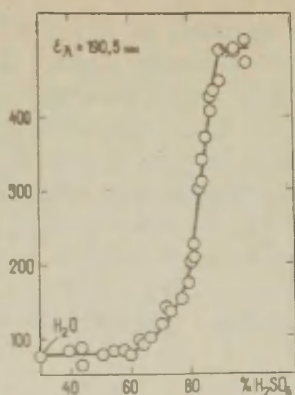


Рис. 9.

Зависимость ϵ_{λ} β -хлор-этилпропионата от концентрации серной кислоты
 $\lambda = 190,5 \text{ нм}$.

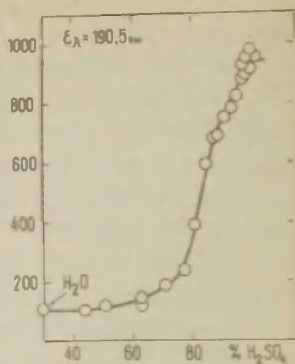


Рис. 10.

Зависимость ϵ_{λ} этил- β -хлорпропионата от концентрации серной кислоты
 $\lambda = 190,5 \text{ нм}$.

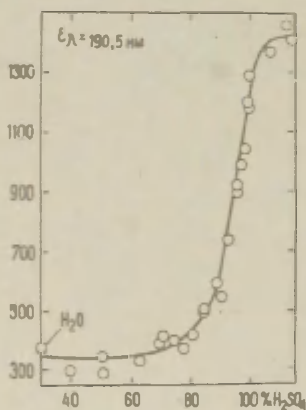


Рис. 11.

Зависимость ϵ_{λ} этилмонохлорацетата от концентрации серной кислоты
 $\lambda = 190,5 \text{ нм}$.

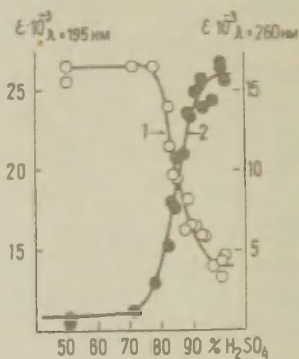


Рис. 12.

Зависимость ϵ_{λ} этилбензоата от концентрации серной кислоты I- $\lambda = 190,5 \text{ нм}$ и 2- $\lambda = 260 \text{ нм}$.

Таблица I.

Зависимость индикаторного отношения I (1) этилизо-
валериата от состава системы $H_2O-H_2SO_4$.

$C_{H_2SO_4}$ масс %	$-H_2O$	$-lg a_{H_2O}^{10}$	I			I_{op}
			$\lambda=I90,5$ нм	$\lambda=I92,3$ нм	$\lambda=I94,2$ нм	
66,60	5,42	I,I4	I7,94	I9,9	I8,5	I8,78
7I,80	6,I9	I,48	6,99	7,90	7,79	7,56
74,89	6,70	I,74	2,56	2,66	2,50	2,57
76,60	6,97	I,90	I,75	I,84	I,69	I,76
79,80	7,49	2,26	0,925	I,08	I,03	I,0I2
83,30	8,04	2,68	0,467	0,556	0,504	0,509
86,30	8,49	3,06	0,328	0,44I	0,346	0,372
87,40	8,67	3,24	0,2II	0,254	0,208	0,224
89,6I	8,98	3,56	0,I56	0,I69	0,I55	0,I60
93,60	9,54	4,20	0,079	0,I25	0,080	0,095

Таблица 2.

Зависимость индикаторного отношения I (1) этилпи-
леата от состава системы $H_2O-H_2SO_4$.

$C_{H_2SO_4}$ масс %	$-H_2O$	$-lg a_{H_2O}^{10}$	I			I_{cp}
			$\lambda=I90,5$ нм	$\lambda=I92,3$ нм	$\lambda=I94,2$ нм	
62,90	4,93	0,84	I8,5	I6,30	I2,I4	I5,64
70,60	6,0I	I,40	6,86	5,98	4,60	5,8I
77,25	7,09	I,96	3,98	4,I0	3,56	3,88
79,25	7,40	2,I8	I,85	2,I8	2,06	2,03
80,45	7,58	2,32	I,43	I,5I	I,27	I,40
80,55	7,6I	2,34	I,27	I,3I	I,04	I,2I
8I,90	7,8I	2,50	I,I5	I,3I	I,I3	I,20
82,02	7,84	2,52	0,944	I,08	0,926	0,983
83,I0	8,02	2,66	0,392	0,424	0,293	0,369
84,30	8,I8	2,80	0,I74	0,228	0,I25	0,I76
88,80	8,88	3,46	0,063	0,077	0,043	0,06I

Таблица 3

Зависимость индикаторного отношения I (1)
 β -хлорэтилпропионата от состава системы $H_2O-H_2SO_4$

$C_{H_2SO_4}$ масс %	$-H_2O$	$-lg a_{H_2O}^{10}$	I			$I_{ср}$
			$\lambda=190,5$ нм	$\lambda=192,3$ нм	$\lambda=194,2$ нм	
66,6	5,42	1,14	18,70	13,65	9,35	13,90
70,6	6,01	1,40	9,60	7,73	6,52	7,95
73,9	6,53	1,65	6,39	5,00	4,02	5,17
77,9	7,18	2,02	3,45	2,66	2,19	2,77
81,4	7,70	2,44	2,02	1,54	1,59	1,72
83,0	8,00	2,65	0,856	0,870	0,643	0,790
84,3	8,19	2,80	0,677	0,420	0,444	0,517
85,8	8,42	3,00	0,417	0,368	0,356	0,380
87,4	8,67	3,24	0,228	0,123	0,161	0,171
88,5	8,74	3,46	0,153	0,091	0,145	0,130

Таблица 4.

Зависимость индикаторного отношения I (1)
этил- β -хлорпропионата от состава системы $H_2O-H_2SO_4$

$C_{H_2SO_4}$ масс %	$-H_2O$	$-lg a_{H_2O}^{10}$	I			$I_{ср}$
			$\lambda=190,5$ нм	$\lambda=192,3$ нм	$\lambda=196,1$ нм	
70,60	6,00	1,40	9,84	9,97	11,2	10,33
77,25	7,10	1,96	5,50	6,39	7,94	6,61
80,55	7,63	2,33	2,00	2,42	3,09	2,50
84,30	8,17	2,80	0,734	1,17	1,34	1,08
87,40	8,63	3,24	0,481	0,697	0,845	0,743
88,50	8,83	3,40	0,469	0,515	0,596	0,527
91,03	9,20	3,80	0,323	0,309	0,485	0,372
93,97	9,60	4,20	0,258	0,335	0,323	0,305
95,60	9,80	4,53	0,180	0,169	0,197	0,182
96,68	10,05	4,85	0,093	0,080	0,074	0,082

Таблица 5

Зависимость индикаторного отношения I (1)
этилмоноклорацетата от состава системы $H_2O-H_2SO_4$

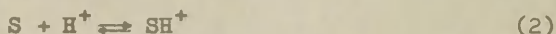
$C_{H_2SO_4}$ масс %	$-H_2O$	$-lg a_{H_2O}^{10}$	I			$I_{ср}$
			$\lambda = 190,5$ нм	$\lambda = 194,2$ нм	$\lambda = 198,0$ нм	
80,55	7,6I	2,34	I4,6	30,60	-	22,6
84,30	8,I9	2,80	5,94	8,50	7,86	7,43
88,8I	8,87	3,46	3,46	4,I7	3,69	3,77
92,70	9,42	4,06	I,77	2,I2	I,8I	I,90
95,60	9,8I	4,52	0,920	0,982	0,740	0,882
97,06	IO,09	4,94	0,680	0,680	0,447	0,602
98,4I	IO,39	5,38	0,558	0,298	0,302	0,386
99,50	IO,84	-	0,295	0,23I	0,I53	0,228
99,80	II,I8	-	0,I44	0,068	-	0,I06

Таблица 6

Зависимость индикаторного отношения I (1)
этилбензоата от состава системы $H_2O-H_2SO_4$

$C_{H_2SO_4}$ масс %	$-H_2O$	$-lg a_{H_2O}^{10}$	I			$I_{ср}$
			$\lambda = 195$ нм	$\lambda = 230$ нм	$\lambda = 260$ нм	
77,25	7,09	I,96	-	I3,0	6,65	9,83
8I,90	7,82	2,52	4,0	I,50	2,52	2,67
82,60	7,93	2,6I	I,5	I,44	I,I4	I,36
83,20	8,02	2,69	0,8I2	0,745	I,20	0,9I9
84,30	8,I9	2,84	0,8I2	0,540	0,530	0,66I
86,70	8,55	3,I2	-	0,284	0,500	0,392
87,80	8,7I	3,29	0,505	0,305	0,I90	0,333
88,80	8,86	3,48	0,260	-	0,2IO	0,235
90,06	9,04	3,66	0,260	0,I72	0,079	0,I70
92,70	9,42	4,06	0,I77	0,I00	0,I63	0,I46

Как видно из табл. I-5, значения I для этих сложных эфиров не обнаруживают четко выраженной зависимости от λ . Что же касается этилбензоата, то значения I , вычисленные на разных максимумах поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ соответственно 195, 230 и 260 нм) отличаются друг от друга весьма существенно. Но по рассмотренным выше причинам в этом нет ничего удивительного. Если предположить, что протонизация исследуемых оснований идет по схеме Бренстеда

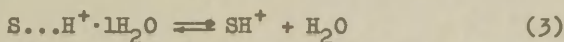


и, кроме того, описывается функцией кислотности Гамметта H_A^2 , то следует ожидать линейной зависимости между $\lg I$ и H_A с наклоном, $d \lg I / d H_A = v = 1,00$. Полученные методом наименьших квадратов значения $v^{\pm} S_v$ приведены в таблице 7. При вычислении значений $v^{\pm} S_v$ учитывались неравные веса отдельных значений I (методика определения относительных весов значений I описана в сообщении¹). Из табл. 7 видно, что в случае всех исследованных сложных эфиров и при всех использованных длинах волны значения v существенно меньше единицы ($0,84 > v > 0,44$; в большинстве случаев $v \approx 0,5-0,6$, что близко к соответствующим литературным данным - см. сообщение¹). Если допустить, что отмеченные отклонения v от ожидаемого значения $v = 1,00$ обусловлены только лишь случайными ошибками, то из отношения $\left| \frac{1-v}{S_v} \right|$ (при $m-2$ степенях свободы, где m - число значений I при данной длине волны, см. табл. I-6⁷), следует вероятность такого допущения $P(v=1) < 0,001$ (за исключением этилбензоата, для которого $P(v=1) \approx 0,1$ - см. табл. 7). Из этого вытекает, что функция кислотности Гамметта H_A не применима для описания протонизации исследованных сложных эфиров (за исключением может быть этилбензоата).

В работе⁸ указано, что протонизация некоторых алифатических ненасыщенных карбонильных соединений в водной серной кислоте описывается функцией кислотности $H_A^{3,4}$. В случае применимости функции кислотности H_A должна существовать линейная зависимость между $\lg I$ и H_A с наклоном $\frac{d \lg I}{d H_A} = w = 1,00$. Методом наименьших квадратов (с учетом неравных весов значений I - см. сообщение¹) получены значения $w^{\pm} S_v$ (см. табл. 7).

Можно опять допустить, что отклонения значений w от ожидаемого значения $w=1,00$ обусловлены только лишь случайными ошибками. Вероятность такого допущения $P(w=1)$ оценивается по отношению $\left| \frac{1-w}{s_w} \right|$ при $m-2$ степенях свободы⁷. Считая гипотезу $w=1$ применимой если $P(w=1) \geq 0,05$, мы можем заключить, что протонизация исследованных сложных эфиров в водной серной кислоте описывается функцией кислотности H_A поскольку, как правило $P(w=1) \geq 0,05$ (см. табл. 7). Исключением является, может быть, только этилмоноклорацетат, так как это соединение протонизируется в интервале концентраций серной кислоты (90-99,5% H_2SO_4 по весу), для которого отсутствует шкала значений H_A .

Для проверки применимости дегидратационной гипотезы образования протонизованной формы (SH^+) допустим, что наблюдаемые изменения в спектрах обусловлены смещением равновесия



Тогда

$$1 = \frac{[S \dots H^+ \cdot H_2O]}{[SH^+]} = K_{h1} \cdot a_{H_2O} \quad (4)$$

и следовательно, между $\lg I$ и $\lg a_{H_2O}$ должна существовать линейная зависимость с наклоном $d(\lg I)/d \lg a_{H_2O} = n=1,00$.

Методом наименьших квадратов (с учетом неравных весов значений I - см. сообщение^I) вычислены значения $n \pm s_n$ (см. табл. 7). Из табл. 7 видно, что $n < 1,00$. Можно допустить, что отклонения значений n от ожидаемого значения $n=1,00$ обусловлены только лишь случайными ошибками. Вероятность такого допущения $P(n=1)$ оценивается по отношению $\left| \frac{1-n}{s_n} \right|$ при $m-2$ степенях свободы (m -число значений I (в табл. I-6), по которым вычислялось значение n). Если считать гипотезу $n=1,00$ применимой при условии $P(n=1) \geq 0,05$, то из табл. 7 видно, что только в случае этилпивалата и этилбензоата $P(n=1) \geq 0,05$ (хотя и для этих сложных эфиров $n < 1,00$ - см. табл. 7). Для описания протонизации остальных исследованных сложных эфиров схема (3), (4) не применима, поскольку для них $P(n=1) < 0,05$.

Таблица 7

Протонизация некоторых сложных эфиров в водных
растворах серной кислоты

Этилэтиловалериат

	λ [нм]		
	190,5	192,3	194,2
$\varepsilon_S \pm 6\varepsilon_S$	90 \pm 20	85 \pm 20	80 \pm 20
$\varepsilon_{SH^+} \pm 6\varepsilon_{SH^+}$	1984 \pm 100	1650 \pm 80	1230 \pm 80
$v \pm s_v$	0,56 \pm 0,02	0,53 \pm 0,03	0,54 \pm 0,03
$w \pm s_w$	0,99 \pm 0,06	0,94 \pm 0,05	0,96 \pm 0,07
$n \pm s_n$	0,75 \pm 0,06	0,72 \pm 0,07	0,73 \pm 0,06
$P(v=1)$	<0,001	<0,001	<0,001
$P(w=1)$	0,85	0,25	0,56
$P(n=1)$	0,003	0,003	0,002
$-pK_a (H_A)$	4,52	4,60	4,61
$-pK_{h1}$	2,15	2,26	2,27
%H ₂ SO ₄ где I=1	79,0	79,8	80,0

Этилпивалат

	λ [нм]		
	190,5	192,3	194,2
$\varepsilon_S \pm 6\varepsilon_S$	90 \pm 10	76 \pm 10	75 \pm 10
$\varepsilon_{SH^+} \pm 6\varepsilon_{SH^+}$	1300 \pm 100	1060 \pm 60	732 \pm 50
$v \pm s_v$	0,51 \pm 0,07	0,46 \pm 0,07	0,44 \pm 0,09
$w \pm s_w$	0,93 \pm 0,12	0,84 \pm 0,13	0,80 \pm 0,15
$n \pm s_n$	0,86 \pm 0,09	0,78 \pm 0,09	0,75 \pm 0,12
$P(v=1)$	<0,001	<0,001	<0,001
$P(w=1)$	0,56	0,23	0,33
$P(n=1)$	0,14	0,06	0,06
$-pK_a (H_A)$	4,75	4,77	4,74
$-pK_{h1}$	2,51	2,54	2,50
%H ₂ SO ₄ где I=1	82,0	82,2	81,9

Таблица 7 (продолжение)
β-хлорэтилпрописнат

	λ [нм]		
	190,5	192,3	194,2
$\epsilon_S \pm \sigma_{\epsilon_S}$	80±10	66±5	60±5
$\epsilon_{SH^+} \pm \sigma_{\epsilon_{SH^+}}$	494±30	330±30	225±25
$v \pm s_v$	0,59±0,05	0,52±0,04	0,48±0,05
$w \pm s_w$	0,98±0,06	0,94±0,08	0,86±0,06
$n \pm s_n$	0,88±0,05	0,82±0,05	0,75±0,09
P(v=1)	<0,001	<0,001	<0,001
P(w=1)	0,75	0,48	0,15
P(n=1)	0,04	0,01	0,003
-pK _a (H _A)	4,82	4,80	4,76
-pK _{h1}	2,61	2,58	2,53
%H ₂ SO ₄ где I=I	82,7	82,5	82,1

Этил- β-хлорпропионат

	λ [нм]		
	190,5	192,3	194,2
$\epsilon_S \pm \sigma_{\epsilon_S}$	110±10	80±10	60±5
$\epsilon_{SH^+} \pm \sigma_{\epsilon_{SH^+}}$	950±70	800±40	510±30
$v \pm s_v$	0,51±0,04	0,51±0,03	0,50±0,04
$w \pm s_w$	0,89±0,09	0,85±0,06	0,82±0,08
$n \pm s_n$	0,61±0,06	0,58±0,04	0,60±0,04
P(v=1)	<0,001	<0,001	<0,001
P(w=1)	0,36	0,04	0,05
P(n=1)	<0,001	<0,001	<0,001
-pK _a (H _A)	4,90	5,00	5,03
-pK _{h1}	—	—	—
%H ₂ SO ₄ где I=I	83,5	84,5	84,8

Таблица 7 (продолжение)
Этилмоноклорацетат

	λ [нм]		
	190,5	194,2	198,0
$\varepsilon_S \pm \sigma_{\varepsilon_S}$	350 \pm 25	210 \pm 20	132 \pm 10
$\varepsilon_{SH^+} \pm \sigma_{\varepsilon_{SH^+}}$	1425 \pm 100	1964 \pm 100	672 \pm 80
$v \pm s_v$	0,52 \pm 0,02	0,65 \pm 0,04	0,64 \pm 0,04
$w \pm s_w$	-	-	-
$n \pm s_n$	0,45 \pm 0,03	0,56 \pm 0,03	0,58 \pm 0,03
$P(v=1)$	<0,001	<0,001	<0,001
$P(w=1)$	-	-	-
$P(n=1)$	<0,001	<0,001	<0,001
$-pK_a (H_A)$	-	-	-
$-pK_{h1}$	-	-	-
%H ₂ SO ₄ где l=1	94,7	95,0	94,4

Этилбензоат

	λ [нм]		
	195,0	230,0	260,0
$\varepsilon_S \pm \sigma_{\varepsilon_S}$	(26,5 \pm 1,0)·10 ³	(9 \pm 1)·10 ³	(10 \pm 0,5)·10 ³
$\varepsilon_{SH^+} \pm \sigma_{\varepsilon_{SH^+}}$	(14,0 \pm 1,0)·10 ³	(1,3 \pm 0,5)·10 ³	(16,0 \pm 0,5)·10 ³
$v \pm s_v$	0,75 \pm 0,12	0,80 \pm 0,09	0,84 \pm 0,10
$w \pm s_w$	1,05 \pm 0,18	1,15 \pm 0,14	1,26 \pm 0,17
$n \pm s_n$	0,79 \pm 0,13	0,87 \pm 0,11	0,94 \pm 0,13
$P(v=1)$	0,08	0,06	0,15
$P(w=1)$	0,77	0,31	0,17
$P(n=1)$	0,16	0,27	0,63
$-pK_a (H_A)$	4,90	4,85	4,85
$-pK_{h1}$	2,71	2,65	2,65
%H ₂ SO ₄ где l=1	83,5	83,0	83,0

В табл. 8 приведены средние значения $w = \frac{d \lg I}{d H_A}$ и $n = \frac{d \lg I}{d \lg a_{H_2O}}$ для исследованных сложных эфиров, средние значения n приведены только для соединений, имеющих $P(w=1) > 0,05$ - см. выше).

В табл. 9 приведены средние значения pK_a (в H_A шкале), а также средние значения pK_{n_1} (для сложных эфиров, имеющих $P(n=1) > 0,05$). Следует однако отметить, что функция кислотности H_A не является термодинамической шкалой активности

Таблица 8

Средние значения $w = \frac{d \lg I}{d H_A}$ и $n = \frac{d \lg I}{d \lg a_{H_2O}}$ для

исследованных сложных эфиров

Сложный эфир	$w = \frac{d \lg I}{d H_A}^*$		$n = \frac{d \lg I}{d \lg a_{H_2O}}$	
	средняя арифметическая	средняя арифметическая взвешенная	средняя арифметическая	средняя арифметическая взвешенная*
Этилизовалериат	0,96	0,96	0,73	0,735
Этилпивалат	0,86	0,87	0,80	0,81
β -хлорэтилпропионат	0,93	0,92	0,82	0,84
Этил- β -хлорпропионат	0,85	0,85	0,60	0,59
Этилмоноклор-ацетат	-	-	0,53	0,53
Этилбензоат	1,15	1,16	0,87	0,87
Среднее значение	$0,95 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,05$

*Вычислялось по уравнению $\bar{w} = \frac{\sum w_1 p_1}{\sum p_1}$ или $\bar{n} = \frac{\sum n_1 p_1}{\sum p_1}$,

где $p_1 = S_{w_1}^{-2}$ или $p_1 = S_{n_1}^{-2}$ соответственно. Значения $w_1, S_{w_1},$

n_1 и S_{n_1} взяты из табл. 7.

Таблица 9

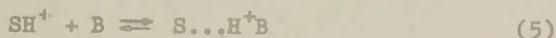
Средние значения pK_a (в H_A шкале) и pK_{H_1} для
исследованных сложных эфиров

Сложный эфир	$-pK_a^*$ в H_A шкале	$-pK_{H_1}^*$
Этилизовалериат	$4,58 \pm 0,13$	-
Этилпивалеат	$4,75 \pm 0,04$	$2,52 \pm 0,04$
β -хлорэтилпропионат	$4,79 \pm 0,07$	-
Этил- β -хлорпропионат	$4,98 \pm 0,16$	-
Этилмонохлорацетат	-	-
Этилбензоат	$4,87 \pm 0,10$	$2,67 \pm 0,09$

*При вычислении среднего значения pK_a (или pK_{H_1}) учитывались только те значения pK_a (или pK_{H_1}) из табл. 7, которым соответствуют значения $P(w=1) \gg 0,05$ (или $P(n=1) \gg 0,05$). У каждого среднего значения pK_a (или pK_{H_1}) приведена также соответствующая средняя квадратическая ошибка, умноженная на критерий Стьюдента t^7 при уровне значимости нулевой гипотезы 5%.

протонов в сильнокислых средах⁵. Поэтому значения pK_a (в H_A шкале кислотности) исследованных соединений не могут быть рассмотрены как термодинамические величины. Использование функции кислотности H_A для описания равновесной протонизации исследуемых соединений является скорее всего только лишь формальным приемом обработки экспериментальных данных. Но тем не менее применимость функции кислотности H_A (см. также сообщение¹) в случае сложных эфиров (хотя и для некоторых из них в весьма грубом приближении) говорит о том, что существует что-то общее, однотипное в реакциях протонизации замещенных бензамидов (индикаторов, по которым установлена шкала H_A) с одной стороны и сложных эфиров с другой стороны.

Может быть это связано с тем, что в обоих случаях протон присоединяется к карбонильному атому кислорода^{9,11}. Что же касается существа процесса протонизации сложных эфиров в водной серной кислоте, то систематическое отклонение n от единицы в сторону $n < 1$ (см. табл. 7, а также сообщение I) указывает, новидимому, на участие образовавшейся протонизованной формы (SH^+) в параллельных реакциях комплексобразования (типа (3))



где в качестве основания В выступают кроме одной молекулы воды и все другие присутствующие в растворе основания. Изучение применимости этой гипотезы продолжается.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Р. Сийгур, Д.Л. Халдна, этот сборник, 7, № I(23), 2II (1970).
2. М.И. Винник, Успехи химии 35, 1922 (1966).
3. K. Yates, J.B. Stevens, A.R. Katritzky, Can. J. Chem., 42, 1957, (1964).
4. C.D. Johnson, A.R. Katritzky, N. Shakir, J. Chem. Soc., B, 1967, 1235.
5. Д.Л. Халдна, этот сборник 5, № 2(I6), 489, (1968).
6. Д.Л. Халдна, этот сборник I, № 1(I), 184, (1964).
7. Л.М. Батунер, М.Е. Позин, Математические методы в химической технике, "Химия" Ленинград, (1968).
8. R.I. Zalewski, G.E. Dunn, Can. J. Chem., 46, 2469, (1968).
9. G.E. Maciel, D.D. Traficante, J. Phys. Chem., 69, 1030, (1965).
10. W.F. Giaque, E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62, (1960).
11. T. Birchall, R.J. Gillespie, Can. J. Chem., 41, 2642, (1963).

Basicity of Esters. Part II. Six Miscellaneous Esters.

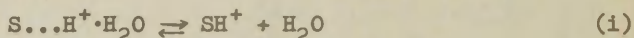
J. Siigur, V. Toomes, E. Soonike, H. Kuura, Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 6, 1970.

S u m m a r y

Spectrofotometric procedures have been used to make quantitative measurements of the equilibrium protonation of the following esters in aqueous solutions of sulphuric acid: ethyl isovalerate, ethyl pivalate, ethyl chloroacetate, β -chloroethyl propionate, ethyl β -chloropropionate and ethyl benzoate. There exists a linear relationship between $\log [S] / [SH^+] = \log I$ and H_0 , but the slopes $\frac{d \log I}{d H_0}$ vary in range 0.5-0.6 (see Table 7 in Russian text). It must be noted that the protonation of these esters follows the amides acidity function H_A rather well: the respective slopes $d \log I / d H_A$ being about 0.95 (see Tables 7 and 8). If the protonated form SH^+ is formed according to the equilibrium



then a linear relationship between $\log I$ and $\log a_{H_2O}$ with the slope $\frac{d \log I}{d \log a_{H_2O}} = 1$ should be obtained. The experimental results do not bear out this expectation: all esters studied give $\frac{d \log I}{d \log a_{H_2O}} < 1$ (see Tables 7 and 8). This means that neither H_0 nor $\log a_{H_2O}$ (1) is a satisfactory function for esters protonation.

The pK_a values of esters studied (in the H_A scale of acidity) are listed in Table 9.

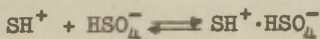
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИКИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЭТИЛАЦЕТАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.Р. Сийгур, Ю.Л. Халдна

Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа,
г. Тарту, Эст. ССР.

Поступило 7 мая 1970 г.

Дана количественная интерпретация для зависимости наблюдаемой константы скорости кислотного гидролиза от состава системы вода – серная кислота. При этом использовались результаты спектрофотометрического исследования равновесной протонизации этилацетата в водных растворах серной кислоты. Изменение механизма реакции A_2 на A_1 в концентрированных растворах серной кислоты объясняется сдвигом равновесия

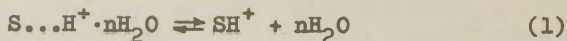


в лево. Выведенное уравнение объясняет с единой точки зрения кинетику кислотного гидролиза этилацетата в интервале от I до 99,8% H_2SO_4 .

Кинетика гидролиза этилацетата в концентрированных растворах сильных кислот изучалась в работах ¹⁻⁸. Из работ ^{3,6,7,8} следует, что в системе $H_2O-H_2SO_4$ с ростом концентрации серной кислоты наблюдаемая мономолекулярная константа скорости кислотного гидролиза этилацетата (k_I) возрастает, достигая максимального значения в 50÷60% H_2SO_4 . При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты k_I сначала резко падает, а начиная от 90% H_2SO_4 снова возрастает ^{4,7}. Попытки ^{6,8} дать количественную интерпретацию этой сложной зависимости k_I от состава среды не увенча-

лись успехом. Так Лейну⁸ удалось объяснить ход этой зависимости только лишь в пределах от 12 до 79 % H_2SO_4 (но уже при этом пришлось ввести величину $d(\log \frac{[S]}{[SH^+]})/dH_0 = 0,645$, лишенной физического смысла). В работе Винника⁶ дана количественная интерпретация зависимости k_T от состава среды в более широких пределах: от 1,4 до 78 % H_2SO_4 . Однако при этом принималось $d(\log \frac{[S]}{[SH^+]}) = dH_0$, что противоречит экспериментальным фактам^{7,8}. Следует отметить, что в работах Лейна⁸ и Винника⁶ отсутствует количественное объяснение зависимости k_T от состава среды в растворах, содержащих более 80 % H_2SO_4 . Но именно эта область (80–99 % H_2SO_4) является особенно интересным, так как наблюдаемый при более низких концентрациях кислоты бимолекулярный^{6,9} (тримолекулярный^{3,4,8}) механизм реакции гидролиза заменяется там мономолекулярным механизмом⁹.

Нам кажется, что ключом к интерпретации зависимости кинетики кислотного гидролиза сложных эфиров от состава концентрированных растворов сильных кислот является установление (и количественная характеристика) ионизованных равновесий, в которых участвует в этих условиях рассматриваемый сложный эфир. Для этилацетата соответствующие данные опубликованы в работах^{3,8,10,11}. В работах^{10,11} высказана гипотеза, что сложные эфиры (как и кетоны¹²⁺¹⁴) образуют в водных растворах минеральных кислот комплексы с гидратированными протонами ($S \dots H^+ \cdot nH_2O$). Тогда наблюдаемые в концентрированных растворах серной кислоты изменения в ультрафиолетовых спектрах поглощения этилацетата являются результатом смешения равновесия



В зависимости от использованной длины волны получены¹¹ для этилацетата следующие значения n (1): 186,9 нм, $n = 0,91 \pm 0,02$; 190,5 нм, $n = 0,77 \pm 0,06$; 192,3 нм, $n = 0,96 \pm 0,09$; 204,1 нм, $n = 0,99 \pm 0,10$; 206,2 нм, $n = 0,96 \pm 0,12$. Из этих данных видно, что в первом приближении схема (I) применима к этилацетату. Константа равновесия (I) с $n=1$

дается уравнением

$$K_{h1} = \frac{[S...H^+ \cdot 1H_2O]}{[SH^+] a_{H_2O}} \quad (2)$$

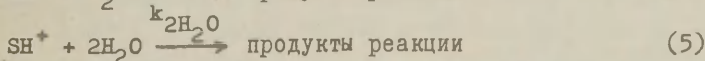
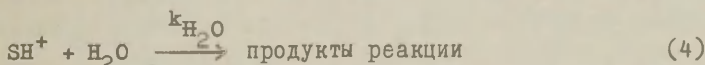
принимая $f_{S...H^+ \cdot 1H_2O} = f_{SH^+}$. Согласно сообщению^{II} для этилацетата $pK_{h1} = -1,53 \pm 0,16$. Зная численное значение K_{h1} , можно связать K_I с активностью воды в системе $H_2O - H_2SO_4$. Соответствующие вычисления выполнялись по методике, изложенной в работе^{I5}. В результате этого получено уравнение (3), описывающее зависимость K_I кислотного гидролиза этилацетата от состава системы вода - серная кислота:

$$K_I = \frac{K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{2H_2O} a_{H_2O}^2}{\frac{K_{a_3}}{h_0} + K_{h4} a_{H_2O}^4 + K_{h1} a_{H_2O} + 1} \quad (3)$$

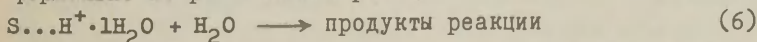
где $K_{H_2O} = 0,024$; $K_{2H_2O} = 0,63$; $K_{h1} = 33,9^{II}$; $K_{h4} = 1413$ и $K_{a_3} = 7047$.

Вычисленные по (3) значения K_I достаточно близки к соответствующим экспериментальным значениям K_I в 5+83 % H_2SO_4 (см. рис. I). Из уравнения (3) вытекает, что:

I. наблюдаемая скорость реакции гидролиза лимитируется параллельно протекающими реакциями



но следует отметить, что согласно работе^{I6} реакция (5) формально не различима от реакции



2. Этилацетат существует в водных растворах серной кислоты в виде следующих равновесных форм: $S \cdot a_{H_2O}$, $S...H^+ \cdot 4H_2O$, $S...H^+ \cdot 1H_2O$ и SH^+ .

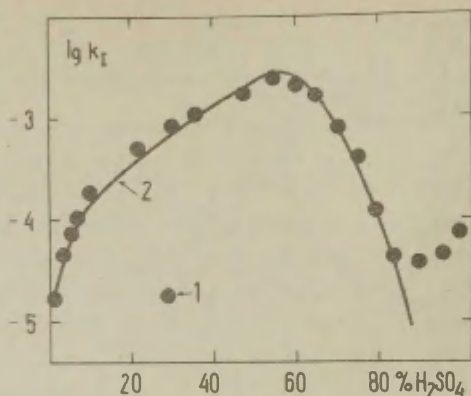


Рис. I. Зависимость $\log k_I$ от концентрации серной кислоты для реакции гидролиза этилацетата в водных растворах H_2SO_4 при $25^\circ C$.

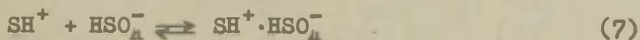
1 — экспериментальные данные^{6,7}

2 — вычисленные по (3)

Принципиальным недостатком уравнения (3) является то, что, для $83 + 99,8\%$ H_2SO_4 оно дает значения k_I , не согласующиеся с экспериментом. В этом нет ничего удивительного, так как уравнение (3) исходит из того, что реакция имеет механизм $A2^{6,9}$ (см. (4), (5) и (6)). Однако в работах^{4,9,17} показано, что в водных растворах серной кислоты, содержащих более 85% H_2SO_4 (по массе), кислотный гидролиз сложных эфиров идет по мономолекулярному механизму. Так, например, для этилацетата предложен механизм $A_{AC} I$ в $85 + 100\%$ H_2SO_4 .⁹ Неизбежно встает вопрос: чем же объяснить изменение механизма реакции в условиях, где по данным ультрафиолетовой спектроскопии^{3,8,11} сложный эфир уже практически полностью протонизован? Можно выдвинуть гипотезу, что при этих условиях в небольших количествах образуется дважды протонизованная форма этилацетата (SH_2^{2+}), которая и распадается мономолекулярно. Однако эта гипотеза не выдерживает

количественной проверки: константа скорости гидролиза (k_I) растет в концентрированных растворах серной кислоты весьма медленно, не по мере увеличения кислотности среды (в 95:100% H_2SO_4 измерена только одна функция кислотности (H_0)¹⁸, что дает - $d \log k_I / dH_0 < 0,2$).

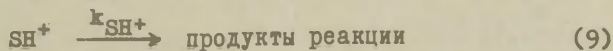
В связи с этим на наш взгляд разумно допустить, что изменения k_I в 85 ÷ 100 % H_2SO_4 обусловлены смещением равновесия образования ионных пар



Ультрафиолетовые спектры поглощения SH^+ и $SH^+ \cdot HSO_4^-$ практически совпадают¹⁸. Но по реакционной способности SH^+ и $SH^+ \cdot HSO_4^-$ отличаются друг от друга: SH^+ форма более склонна к мономолекулярному распаду, так как у нее отсутствует стабилизация со стороны HSO_4^- . Следовательно, с этой точки зрения наблюдаемый в 85 ÷ 100 % H_2SO_4 рост k_I с увеличением концентрации H_2SO_4 объясняется ростом концентрации реакционноспособной формы SH^+ из-за сдвига равновесия (7) в лево (по мере уменьшения концентрации HSO_4^-). Применимость изложенной точки зрения легко проверить. Для этого определяем из кинетических данных⁷ константу равновесия (7)

$$K = \frac{[SH^+ \cdot HSO_4^-]}{[SH^+][HSO_4^-]} \quad (8)$$

(пренебрегая коэффициентами активности, так как они нам не известны). Если допустить, что в 90-100 % H_2SO_4 практически вся наблюдаемая скорость гидролиза этилацетата определяется мономолекулярной реакцией



$$k_I = k_{SH^+} \frac{[SH^+]}{[S]} \quad (10)$$

где $[S]_0$ - стехиометрическая концентрация этилацетата. Учитывая уравнение (7) и результаты работы¹¹ можно писать для растворов, содержащих более 85% H_2SO_4

$$[S]_0 = [SH^+] + [SH^+ \cdot HSO_4^-] \quad (11)$$

Объединяя (IO) и (II), получим

$$k_1 = k_{SH^+} \frac{[SH^+]}{[SH^+] + [SH^+ \cdot HSO_4^-]} \quad (12)$$

откуда

$$K = \frac{[SH^+ \cdot HSO_4^-]}{[SH^+] [HSO_4^-]} = \frac{k_{SH^+} - k_I}{k_I [HSO_4^-]} \quad (13)$$

Принимая $k_{SH^+} = k_I = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ в 100 % H_2SO_4 , где $[S]_0 = [SH^+]^{19}$, можно определить K (8). Исходя из значений k_I в 89,6 + 98,4 % H_2SO_4 получено среднее значение $K=0,12$.

Если принять гипотезу о существовании ионных пар $SH^+ \cdot HSO_4^-$ (7), то определяемое по ультрафиолетовым спектрам поглощения индикаторное отношение I этилацетата дается уравнением

$$I = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+] + [SH^+ \cdot HSO_4^-]} \quad (14)$$

что может быть выражено через константы равновесия K_{hl} (2) и K (8):

$$I = \frac{K_{hl} \cdot a_{H_2O}}{1 + K[HSO_4^-]} \quad (15)$$

Уравнение (15) позволяет проверить, согласуется ли найденное значение $K=0,12$ (7) с полученной по ультрафиолетовым спектрам поглощения зависимостью I (14) от состава среды H_2SO_4 . С этой целью запишем уравнение (15) в виде

$$\log \{1 + K[HSO_4^-]\} = \log K_{hl} + \log a_{H_2O} \quad (16)$$

Следовательно, в координатах $\log \{1 + K[HSO_4^-]\}$ и $\log a_{H_2O}$ должна наблюдаться прямая с наклоном, равным единице. Как видно из рис. 2, это требование хорошо выполняется (при этом использовались экспериментальные значения I , приведенные в табл. I.) Из зависимости (16) получено значение $K_{hl} = 69,2$ для этилацетата.

В табл. I. приведены вычисленные по (15) и экспериментальные значения индикаторного отношения этилацетата.

Таблица I

Вычисленные по (I5) и экспериментальные значения I^{II}.

% H ₂ SO ₄ по массе	I по (I5)	I* ^{II} I _{эксп.}
55,0	9,20	8,06
62,9	4,13	4,45
70,0	1,37	2,04
72,0	0,93	1,32
74,9	0,500	0,449
77,3	0,302	0,242
80,1	0,145	0,172

*) Среднее значение I из значений I при следующих длинах волн: 192,3 нм, 204,1 нм и 206,2 нм. (см. сообщение^{II}).

Из рис. 2 и табл. I видно, что гипотеза о существовании ионных пар $\text{SH}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ не противоречит результатам спектрофотометрического исследования равновесной протонизации этилацетата.

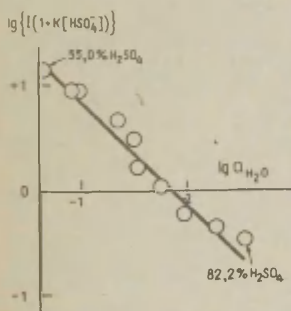
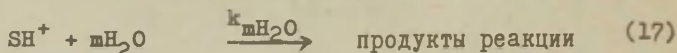


Рис. 2. Зависимость $\lg \{1/(1+K[\text{HSO}_4^-])\}$ (I6) от $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ для реакции гидролиза этилацетата в водных растворах серной кислоты при 25°C.

Рис. 2.

Рассмотрим теперь зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза этилацетата $k_I^{6,7}$ от состава системы вода – серная кислота в области, где концентрация серной

кислоты не превышает 85% по массе. Ясно, что в этих условиях уравнение (10) не описывает упомянутую зависимость: с уменьшением концентрации H_2SO_4 отношение $[SH^+]/[S]$ также уменьшается, в то же время когда наблюдаемая константа скорости гидролиза k_I растет (достигая максимума в 50+60% H_2SO_4). Поэтому необходимо допустить, что в этих условиях кроме (9) существенную роль играет бимолекулярная реакция



Но тогда

$$k_I \cdot \frac{[S]_0}{[SH^+]} = k_{SH^+} + k_{mH_2O} \cdot a_{H_2O}^m \quad (18)$$

Следует однако иметь в виду, что в растворах, содержащих до 85 % H_2SO_4 , стехиометрическая концентрация этилацетата $[S]_0$ больше не дается уравнением (II), так как в этих условиях необходимо принять во внимание и комплексообразование с водой - см. (I). Комбинируя гипотезу (7) с результатами работы^{II} мы можем писать для интервала 55+85 % H_2SO_4 (по массе):

$$[S]_0 = [SH^+] + [SH^+ \cdot HSO_4^-] + [S \dots H^+ \cdot H_2O] \quad (19)$$

Исходя из (2), (8) и (9), отношение $\frac{[S]_0}{[SH^+]} = N$ может быть записано в виде

$$N = \frac{[S]_0}{[SH^+]} = 1 + K [HSO_4^-] + K_{h1} a_{H_2O} \quad (20)$$

где $K = 0,12$ и $K_{h1} = 69,2$ (см. выше).

Из уравнений (18) и (20) следует, что

$$\log(k_I N - k_{SH^+}) = \log k_{mH_2O} + m \log a_{H_2O} \quad (21)$$

где $k_{SH^+} = 7,4 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ (см. выше).

Линейная зависимость между $\log(k_I N - k_{SH^+})$ и $\log a_{H_2O}$ с наклоном $m = 1,5$ (см. рис. 3) указывает на протекание параллельных реакций (4) и (5).

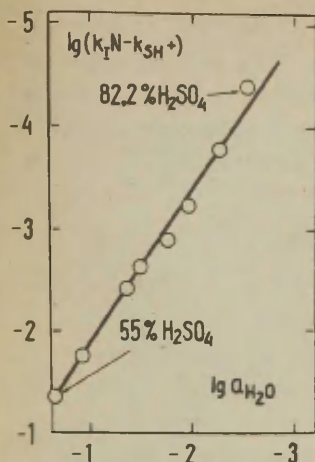


Рис. 3.

Зависимость $\log(k_I N - k_{SH}^+)$ (2I) от $\log a_{H_2O}$ для реакции гидролиза этилацетата в водных растворах серной кислоты при 25°C.

Рис. 3.

Следовательно,

$$k_I N - k_{SH}^+ = k_{H_2O} \cdot a_{H_2O} + k_{2H_2O} \cdot a_{H_2O}^2 \quad (22)$$

откуда

$$(k_I N - k_{SH}^+) a_{H_2O}^{-2} = k_{H_2O} \cdot a_{H_2O}^{-1} + k_{2H_2O} \quad (23)$$

Линейная зависимость в координатах $(k_I N - k_{SH}^+) a_{H_2O}^{-2}$ и $a_{H_2O}^{-1}$ дает $k_{H_2O} = 0,045 \text{ сек.}^{-1}$ и $k_{2H_2O} = 0,93 \text{ сек.}^{-1}$ (см. рис.4).

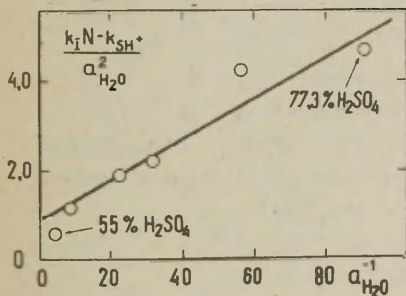


Рис. 4.

Зависимость $\frac{k_I N - k_{SH}^+}{a_{H_2O}^2}$

от $a_{H_2O}^{-1}$ (см. (23)) для реакции гидролиза этилацетата в водных растворах серной кислоты при 25°C.

Рис. 4.

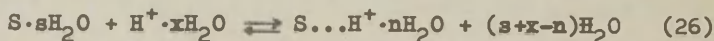
Для интерпретации зависимости k_I от состава среды в растворах, содержащих менее 55 % H_2SO_4 (по массе) можно допустить, что в этих условиях наблюдаемая скорость гидролиза этилацетата определяется (как и в более концентрированных растворах H_2SO_4) целиком только лишь реакциями (4), (5) и (9). Тогда

$$k_I \cdot \frac{[S]}{[SH^+]} = k_{SH^+} + k_{H_2O} a_{H_2O} + k_{2H_2O} a_{H_2O}^2 \quad (24)$$

где $k_{SH^+} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$, $k_{H_2O} = 0,045 \text{ сек}^{-1}$ и $k_{2H_2O} = 0,93 \text{ сек}^{-1}$. Из уравнения (24) получим

$$\frac{[S]}{[SH^+]} = \frac{k_{SH^+} + k_{H_2O} a_{H_2O} + k_{2H_2O} a_{H_2O}^2}{k_I} \quad (25)$$

Следует иметь в виду, что в растворах, содержащих до 55 % H_2SO_4 , стехиометрическая концентрация этилацетата $[S]$, входящая в (25), дается более сложным уравнением, чем (19). Это связано с необходимостью учесть в этих условиях реакцию комплексообразования



Положение этого равновесия (26) определяется (в первом приближении) константой $K_{\beta_s}^{10}$ и кислотностью среды h_1 :

$$K_{\beta_s}^{10} = \frac{[S \cdot sH_2O] h_1}{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]} \quad (27)$$

Если принять $h_1 = h_0^{18}$ (что в разбавленных водных растворах серной кислоты вряд ли вызывает возражений), то $K_{\beta_s}^{10} = 3,2^{10}$.

Следовательно, в растворах, содержащих 25+54 % H_2SO_4 , более 90 % этилацетата связано в комплексы $S \dots H^+ \cdot nH_2O$. В более разбавленных растворах серной кислоты (содержащих до 25 % H_2SO_4) существенной является вклад $S \cdot sH_2O$ формы этилацетата в уравнение баланса типа (19).

Что касается численного значения n в (26), то сперва можно допустить, что $n=1$ (как и в области 55+85 % H_2SO_4). Тогда в интервале 25+54 % H_2SO_4

$$\frac{[S]_0}{[SH^+]} \approx \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+]} = K_{h1} \cdot a_{H_2O} \quad (28)$$

Вставляя (28) в (24) получим (в первом приближении)

$$K_I \cdot K_{h1} \approx K_{H_2O} + K_{2H_2O} \cdot a_{H_2O} \quad (29)$$

(так как в 25+54 % H_2SO_4 $K_{SH^+} \ll (K_{H_2O} \cdot a_{H_2O} + K_{2H_2O} \cdot a_{H_2O}^2)$)

Из уравнения (29) следует, что в случае $n=1$ (26) в интервале 25+54 % H_2SO_4 K_I не может расти по мере роста концентрации H_2SO_4 . Поскольку это противоречит эксперименту (см. рис. I), то $n \neq 1$. Следовательно, в области 25+54 % H_2SO_4 существенный вклад в баланс типа (I9) вносят комплексы с $n > 1$. Допуская, что в первом приближении можно ограничиться только лишь с одним численным значением n (и учитывая роль $S \cdot nH_2O$ формы в разбавленных растворах кислоты), получим вместо (I9):

$$[S]_0 = [S \cdot nH_2O] + [S \dots H^+ \cdot nH_2O] + [S \dots H^+ \cdot 1H_2O] + [SH^+ \cdot HSO_4^-] + [SH^+] \quad (30)$$

Из (30) следует, что

$$\frac{[S]_0}{[SH^+]} = \frac{K_{a8}}{h_1} + K_{hn} a_{H_2O}^n + K_{h1} a_{H_2O} + K[HSO_4^-] + 1 \quad (31)$$

где в качестве меры кислотности среды h_1 можно пользоваться численными значениями h_0 ¹⁸ (так как член K_{a8}/h_1 доминирует только лишь в разбавленных растворах H_2SO_4 , где все шкалы кислотности близки между собой¹³).

В интервале 22+54 % H_2SO_4 можно пренебречь членом $K_{a8} \cdot h_1^{-1} = [S \cdot nH_2O] / [SH^+]$ в (31), поскольку в этих условиях вклад $S \cdot nH_2O$ формы в (30) небольшой (см. выше). Следовательно, для указанного интервала мы можем записать, комбинируя (25) и (31):

$$\frac{K_{SH^+} + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{2H_2O} a_{H_2O}^2}{K_I} - K_{h1} \cdot a_{H_2O} - K[HSO_4^-] - 1 = \\ = W = K_{hn} \cdot a_{H_2O}^n \quad (32)$$

Логарифмируя уравнение (32) получим

$$\log W = \log K_{hh} + n \log a_{H_2O} \quad (33)$$

которое представляет собой уравнение прямой в координатах $\log W$ и $\log a_{H_2O}$. Из соответствующего графика (см. рис. 5) получено $n = 3,9$ (в первом приближении $n = 4$) и $K_{h4} = 1905$.

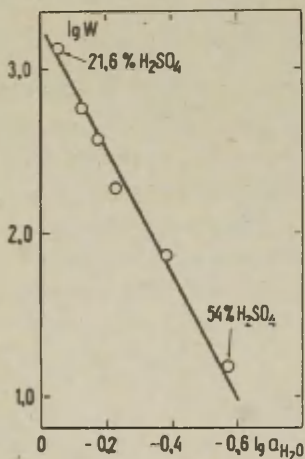


Рис. 5.

Зависимость величины $\log W$ (32) от $\log a_{H_2O}$ для реакции гидролиза этилацетата в водных растворах серной кислоты при 25°C.

Рис. 5.

Наконец можно определить и численное значение константы основности этилацетата $K_{as} = \frac{[S \cdot a_{H_2O}] \cdot h_0}{[SH^+]}$ в разбавленных растворах H_2SO_4 . Для этого рассмотрим зависимость $\frac{[S]}{[SH^+]}$ (31) от состава среды в растворах, содержащих до 10 % H_2SO_4 . Комбинируя (25) и (31), получим

$$K_{as} = h_0 \cdot \left\{ \frac{k_{SH^+} + k_{H_2O} a_{H_2O} + k_{2H_2O} a_{H_2O}^2}{k_I} - K_{h4} \cdot a_{H_2O}^4 - K_{h1} \cdot a_{H_2O} - K[HSO_4^-] - 1 \right\} \quad (34)$$

В интервале 1,39÷7,03 % H_2SO_4 уравнение (34) дает среднее значение $K_{as} = 11720$. Поскольку теперь определены численные значения K_{h4} и K_{as} , необходимо проверить, согласуется

ли их отношение

$$K_{\beta} = \frac{K_{\alpha s}}{K_{H_4}} = \frac{11720}{1905} = 6,2 \quad (35)$$

со соответствующим экспериментальным значением K_{α} (27). Кондуктометрическим методом получено $K_{\beta} = 3,2 \cdot 10$, что достаточно близко к вычисленной по (35) значению $K_{\beta} = 6,2$.

Используя найденные численные значения констант ($K_{\alpha} = 11720$, $K_{H_4} = 1905$, $K_{H_1} = 69,2$, $K = 0,12$, $K_{SH^+} = 7,4 \cdot 10^{-5}$, $K_{H_2O} = 0,045$ и $K_{2H_2O} = 0,93$) можно вычислить значения k_I для реакции гидролиза этилацетата в широком диапазоне концентраций H_2SO_4 (от 1,39 до 100 % H_2SO_4):

$$k_I = \frac{K_{SH^+} + K_{H_2O} \cdot a_{H_2O} + K_{2H_2O} \cdot a_{H_2O}^2}{\frac{K_{\alpha s}}{h_0} + K_{H_4} \cdot a_{H_2O}^4 + K_{H_1} \cdot a_{H_2O} + K[HSO_4] + 1} \quad (36)$$

Как видно из рис. 6 и из табл. 2, вычисленные по (36) значения k_I достаточно близки к соответствующим экспериментальным значениям $k_I^{6,7}$. Особенно следует подчеркнуть,

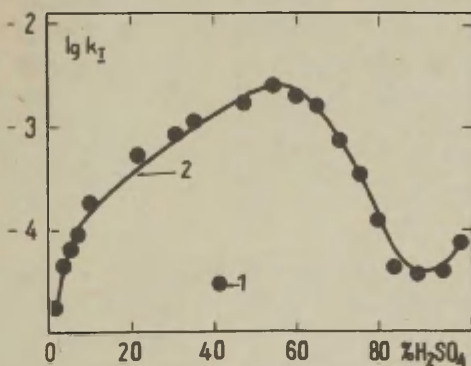


Рис. 6. Зависимость $\log k_I$ от концентрации серной кислоты для реакции гидролиза этилацетата в водных растворах H_2SO_4 при $25^\circ C$.

1 - экспериментальные данные^{6,7}

2 - вычисленные по (36)

Таблица 2

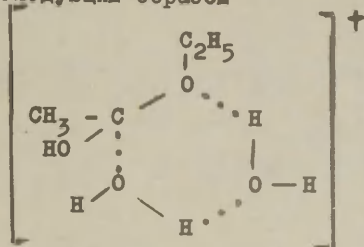
Экспериментальные ^{6,7} и вычисленные по (36) значения k_I для реакции гидролиза этилацетата в системе вода-серная кислота (при 25°C).

% H_2SO_4 по массе	$\log k_I$		$\log k_{I\text{эксп.}} - \log k_I \text{ по (36)}$
	экспериментальные ^{6,7}	по (36)	
1,39	-4,780	-4,824	0,044
3,5	-4,349	-4,362	0,013
5,2	-4,167	-4,140	-0,027
7,03	-4,028	-3,963	-0,065
10,1	-3,747	-3,836	0,089
21,6	-3,276	-3,402	0,126
30,6	-3,074	-3,168	0,098
35,1	-2,959	-3,051	0,092
47,1	-2,772	-2,721	-0,051
54,0	-2,609	-2,607	-0,002
60,0	-2,712	-2,674	-0,038
64,8	-2,799	-2,851	0,052
70,0	-3,130	-3,128	-0,002
75,0	-3,403	-3,468	0,063
79,4	-3,921	-3,883	0,038
83,5	-4,372	-4,194	-0,188
89,6	-4,440	-4,400	-0,040
95,2	-4,379	-4,347	-0,032
99,8	-4,135	-4,140	-0,005

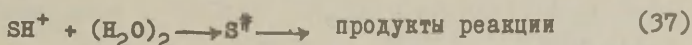
что уравнение (36) охватывает и объясняет с единой точки зрения кинетику гидролиза этилацетата от 1 до 100% H_2SO_4 . При этом отмеченное в работах^{4,9,17} изменение механизма реакции в области 80-90 % H_2SO_4 само собой вытекает из этого уравнения.

Остановимся еще вкратце на возможных механизмах реакций (4), (5) и (9), определяющих наблюдаемую скорость гидролиза этилацетата (см. (36)). Из (36) следует, что в разбавленных

водных растворах серной кислоты доминирует реакция^{4,9} (5) (или (6)). Соответствующий активированный комплекс можно представить следующим образом⁹

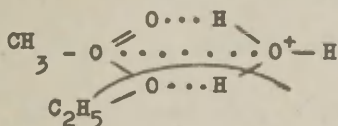


Этот активированный комплекс может образоваться как по тримолекулярному механизму (5), так и по бимолекулярным механизмам (6) и



Формально (5), (6) и (37) не различимы друг от друга¹⁶ (хотя для каждого из них истинная константа скорости имеет свое специфическое значение). Но нам кажется, что бимолекулярные реакции (6) и (37) более вероятны, чем тримолекулярная реакция (5).

Далее из уравнения (36) вытекает, что в области 58+82 % H_2SO_4 существенную роль играет реакция (4) с активированным комплексом⁶

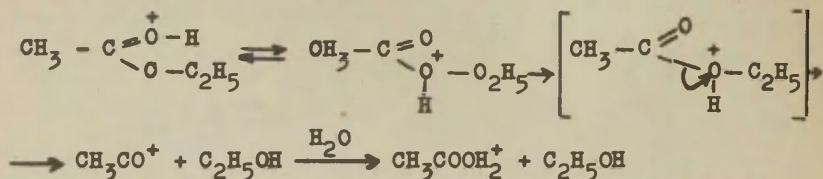


Этот активированный комплекс может образоваться как по (4), так и в результате мономолекулярной перегруппировки комплекса $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (но тогда соответствующая мономолекулярная истинная константа скорости гидролиза

$$k_{\text{H} \dots \text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{hl}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

В концентрированных растворах серной кислоты (более 85 % H_2SO_4 по массе) доминирует мономолекулярная реакция (9)

гидролиза этилацетата (см. (36)). Йетс⁹ считает, что это ААс I. Если это так, то механизм этой реакции можно представить следующим образом¹⁷:



Л и т е р а т у р а

1. R.P. Bell, A.L. Dowding, J.H. Noble, J. Chem. Soc., 1955, 3106..
2. А.И. Тальвик, В.А. Пальм, Ж. физ. химии 33, 1214 (1959).
3. C.A. Lane, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2521, (1964).
4. D. Jaques, J. Chem. Soc., 1965, 3874..
5. В.А. Пальм, Д.Л. Халдна, А.И. Тальвик, А.Э. Мей, Ж. физ. химии, 36, 2499 (1962).
6. М.И. Винник, Н.Б. Либрович, Ж. физ. химии, 41, 2013 (1967).
7. Д.Р. Сийгур, Т. Коэметс, Д.Л. Халдна, этот сборник 5, № 1(15), 204 (1968).
8. C.A. Lane, M.F. Chueng, G.F. Dorsey, J. Am. Chem. Soc., 90, 6492 (1968).
9. K. Yates, R.A. McClelland, J. Am. Chem. Soc., 89, 2686 (1967).
10. Д.Р. Сийгур, Д.Л. Халдна, этот сборник 5, № 2(16), 547 (1968).
11. Д.Р. Сийгур, Д.Л. Халдна, этот сборник 6, № 1(23), 211 (1970)
12. V.A. Palm, U.L. Haldna, A.J. Talvik, The Chemistry of the Carbonyl Group, Edited by S. Patai, Interscience Publishers, London, New York, Sidney, 421, 1966.
13. Д.Л. Халдна, этот сборник 5, № 2(16), 489 (1968).

- I4. Д.Л. Халдна, этот сборник I, вып. I, I84 (I964).
- I5. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, М.Э.-Э. Тамме, В.А. Пальм, этот сборник 5, № 4(I8), I009 (I968).
- I6. Д.Л. Халдна, Л.Э.-И. Эррелине, Х.И. Куура, этот сборник 5, № I(I5), 2I4 (I968).
- I7. A.C. Hopkinson, J. Chem. Soc., B, I969, 203.
- I8. М.И. Винник, Успехи химии, 35, I922 (I966).
- I9. R.J. Gillespie, J.A. Leisten, Quart. Review 8, 40 (I954).

The Hydrolysis of Ethyl Acetate in Aqueous Sulphuric Acid. The Interpretation of Kinetic Data.

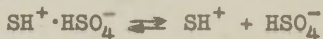
J. Siigur, Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 7, 1970.

S u m m a r y

The kinetic data about the acid-catalysed hydrolysis of ethyl acetate in aqueous sulphuric acid (published in papers^{6,7} - see the Russian text) have been interpreted on the basis of the protonation equilibria of ethyl acetate¹¹. The change in reaction mechanism from A2 to A1 in 80-90% H₂SO₄ is quantitatively explained by the dissociation of ion pairs



An equation for the interpretation of the kinetic data is derived (see Eq. (36) in Russian text). This equation operates over a wide range of sulphuric acid concentration (1-100 % H₂SO₄). There exists a good agreement between calculated (according to Eq. (36)) and observed^{6,7} rate constants for the hydrolysis of ethyl acetate.

НЕПРИМЕНИМОСТЬ ПРОСТОЙ БРЕНСТЕДОВСКОЙ СХЕМЫ
ДЛЯ ДИССОЦИАЦИИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

В.А. Пальм, Т. Юриаадо

Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии. г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 мая 1970 г.

Кондуктометрически и спектрофотометрически измерены индикаторные отношения для трихлоруксусной кислоты (ТХУК) в водных растворах серной кислоты до содержания H_2SO_4 32,45 и 46,5% соответственно. Установлено существенное несоответствие между кондуктометрическими и спектрофотометрическими значениями индикаторных отношений. Согласно спектрофотометрическим данным ТХУК является примерно на порядок величины более сильной кислотой чем это следует из кондуктометрических экспериментов.

Исходя из полученных результатов предложена новая схема диссоциации сильных гидроксильных кислот, в которой существенное место отводится образованию комплексов как аниона так и недиссоциированной кислоты с гидратированными ионами гидроксония. Оценено истинное значение pK ТХУК (-0,76), которое достаточно близко к рассчитанному исходя из предположения об аддитивности индуктивного влияния атомов хлора (-0,92). Высказаны некоторые соображения относительно аддитивности индуктивных постоянных и необходимости уточнения фактора Z_c^{\pm} индуктивной проводимости для реакционной серии диссоциации карбоновых кислот.

Имеются веские основания для попыток уточнения значения pK трихлоруксусной и других сильных карбоновых кислот. Если принять диссоциацию карбоновых кислот в качестве стандартной реакционной серии при определении численных значений индукционных постоянных σ^* как это предложено в ^{1,2} то из существующих в литературе значений pK следует существенная неаддитивность индукционного влияния атомов галогена в α -галогензамещенных кислотах². Кроме того, фактор Z_C^E индуктивной проводимости атома углерода, вычисленная для указанной серии, отличается как от предложенного Тафтом³, так и от соответствующей величины, вычисленной из pK_a соответствующих аминов^{2,4}.

С другой стороны экспериментальные значения, предложенные в литературе для pK хотя бы трихлоруксусной кислоты (ТХУК), находятся в плохом согласии друг с другом. Наиболее употребительны величины в промежутке 0,6 – 0,75, 6 и др., измеренные путем потенциометрического титрования или методом добавленного индикатора. Эти методы применительно к ТХУК подвергнуты справедливой критике Одяковым⁷, который предложил новое значение, равное – 0,03, измеренное им классическим кондуктометрическим методом. Но и эта величина более положительна, чем предсказанная исходя из постулата об аддитивности индуктивного влияния.

Нами были измерены спектры поглощения натриевой соли ТХУК в воде и самой кислоты в водной серной кислоте в интервале концентраций H_2SO_4 до 46,5%, в далеком ультрафиолете начиная от 193 нм. Индикаторное отношение I_{sp} и степени диссоциации α_{sp} , формально соответствующие отношениям $[A^-]/[AH]$ и $[A^-]/([A^-] + [AH])$ вычислялись по формулам

$$I_{sp} = \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty - \epsilon} \quad \text{и} \quad \alpha_{sp} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_\infty - \epsilon_0}$$

где ϵ_∞ , ϵ_0 и ϵ – молярные коэффициенты погашения для аниона, недиссоциированной кислоты и частично диссоциированной кислоты в исследуемом растворе, соответственно. Значения I_{sp} , практически не зависят от длины волны в промежутке 193–205 нм.

Параллельно нами измерено влияние малых добавок ТХУК на электропроводность водных растворов серной кислоты до содержания 32,45% H_2SO_4 , пользуясь методикой, описанной в⁸⁻⁹. В качестве "кондуктометрических" индикаторного отношения I_c и степени диссоциации α_c ниже рассматриваются величины, формально соответствующие отношениям $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ и $[\text{A}^-]/([\text{A}^-] + [\text{AH}])$ и вычисляемые по формулам:

$$I_c = \frac{Y}{Y_\infty - Y} \quad \text{и} \quad \alpha_c = \frac{Y}{Y_\infty}$$

где Y_∞ и Y — удельные изменения электропроводности, с учетом эффекта разбавления, при внесении малой добавки ТХУК в воду и в данный раствор серной кислоты, соответственно.

Зависимости α_{sp} и α_c от кислотности среды, условно выраженной через функцию кислотности H_o , приведены на рис. I. Видно, что значения, измеренные спектрофотометрически и кондуктометрически, намного отличаются друг от друга. С формальной точки зрения, из спектрофотометрических данных следует примерно на единицу более отрицательная величина pK , чем из кондуктометрических. При этом наклоны линейных участков кривых в координатах $\lg I_{sp}$ и H_o или H_- существенно отли-

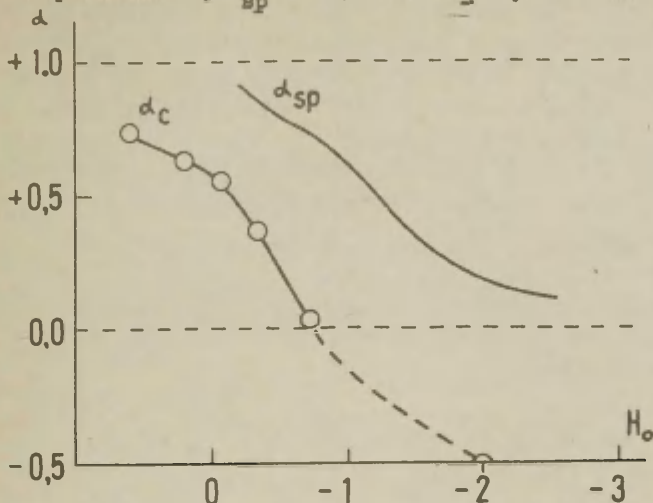


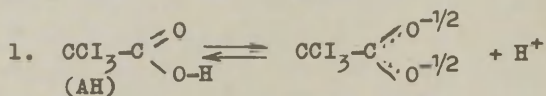
Рис. I. Зависимость α_{sp} и α_c от H_o водных растворов серной кислоты.

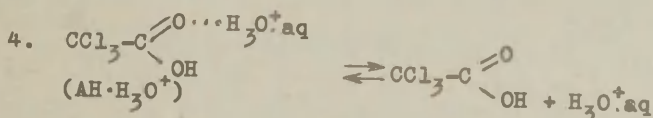
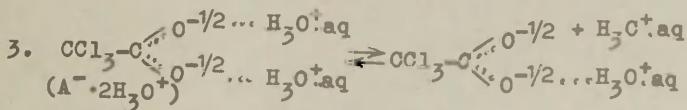
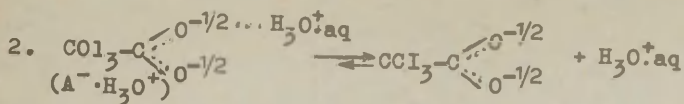
чаются от единицы (0,80 и 0,56 соответственно). Зависимости $\lg I_c$ от H_0 и H_- не линейны. Зависимость $\lg I_{sp}$ от функции кислотности H_A^{11} линейна с наклоном, близким к единице (1,04), и приводит к величине $pK = -1,08$.

Следует также особо отметить, что значения α_c , проходя через нуль, становятся отчетливо отрицательными.

Несовпадение кондуктометрических и спектрофотометрических индикаторных отношений и соответствующих значений pK , приравненных значению любой функции кислотности в точке формальной полудиссоциации, указывает, что кислотная диссоциация ТХУК не описывается простой протолитической схемой Бренстеда. Известно^{8-9, II, I2} и др., что аналогичное положение послужило причиной для выдвижения новой схемы протонизации нейтральных оксониевых оснований (кетоны, спирты, эфиры, сложные эфиры и т.д.), согласно которой при концентрации минеральных кислот, далеко еще недостаточных для образования классической протонизованной формы, имеет место образование комплексов между основанием и гидратированными гидроксониевыми ионами за счет водородных связей. В существенно более концентрированных водных растворах минеральных кислот, где быстро падает активность воды, эти комплексы теряют воду, что приводит к образованию классических протонизованных частиц с ковалентной связью между присоединившимся протоном и атомом кислорода. Первый из указанных процессов прослеживается кондуктометрически, второй — спектрально. Константы диссоциации K_B указанных комплексов на основание и ион гидроксония очень слабо зависят от строения основания и все измеренные до сих пор "кондуктометрические" значения pK_B расположены в интервале от -0,2 до -0,8.

Сказанное выше дает нам основу для выдвижения следующей схемы равновесий с участием ТХУК и ее аниона в водных растворах кислот:





Соответствующие константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{h-}}}{\text{АН}} \quad (1)$$

$$K_{\beta}^- = \frac{[\text{A}^-]_{\text{h-}}}{[\text{A}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+]} \quad (2)$$

$$K_{\beta}^{\pm} = \frac{[\text{A}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}^- \cdot 2\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot h_0 \quad (3)$$

$$K_{\beta} = \frac{[\text{АН}]_{\text{h}_0}}{[\text{АН} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4)$$

Кислотности h^- и h_0 проставлены с учетом типа зарядности данного сопряженного основания.

В приведенной схеме не учтена дегидратация комплексов с участием $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$. Поэтому она применима только в достаточно разбавленных кислотах, пока падением активности воды еще можно пренебречь.

Предварительная математическая обработка полученных значений $I_{\text{вр}}$ и $I_{\text{с}}$ осуществлялась исходя из следующих предположений:

а. В отношении УФ спектров поглощения, частицы A^- , $\text{A}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ и $\text{A}^- \cdot 2\text{H}_3\text{O}^+$ выступают в качестве спектрально идентичных анионов ТХУК, а АН и $\text{АН} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ — спектрально идентичных

недиссоциированных молекул.

б. Изменения электропроводности, при внесении добавок ТХУК, вызваны с одной стороны появлением эквивалентных количеств ионов A^- и $H_3O^+_{aq}$, что приводит к положительным значениям I_c . С другой стороны образование $A^- \cdot 2 \cdot H_3O^+$ и $AN \cdot H_3O^+$ приводит к уменьшению электропроводности, поскольку подвижности этих ионов существенно ниже подвижности ионов водорода в виде несвязанных $H_3O^+_{aq}$. Равновесия 3. и 4. объясняются отрицательные значения I_c при больших концентрациях H_2SO_4 .

Исходя из этих посылок были оценены следующие значения: $K = 5,7$, $K_{\beta}^- = 0,74$ и $K_{\beta}^+ = 1,6$. Оценка величины K_{β} , не учитывая при этом изменение активности воды, была бы преждевременной.

Исходя из очень малой структурной чувствительности констант типа K_{β} , следует ожидать очень близких величин для статистически скорректированных значений K_{β}^- и K_{β}^+ . В грубом приближении это действительно так, однако, учитывая статистические факторы, величина K_{β}^+ должна быть больше K_{β}^- в четыре, а не в два раза, как следует из приведенных значений.

Отметим, что оцененная таким образом величина $pK = -0,76$ близка к полученной из зависимости $I_{ар}$ от HA $(-1,1)$ и значению $(-0,92)$, вычисленному из pK уксусной и хлоруксусной кислот согласно правилу аддитивности. Это позволяет выдвинуть рабочую гипотезу о полной аддитивности β^* для три- и дигалогензамещенных метилов. Величины β^* , рассчитанные для этих заместителей исходя из значений pK соответствующих карбоновых кислот, можно считать заниженными, поскольку эти pK не относятся к диссоциации этих кислот согласно схеме Брестеда. Соответственно изменится и значение фактора индуктивной проводимости для диссоциации карбоновых кислот.

Для диссоциации всех гидроксильных кислот можно выдвинуть следующую общую гипотезу. Поскольку значения pK очень сильно зависят от строения кислоты, а значения pK_{β} , напротив, изменяются при этом очень мало и равны, примерно нулю, то, по мере увеличения силы кислот, значения pK , умень-

паясь, достигают критического значения вблизи нуля, после чего pK становится более отрицательной, чем pK_d . При подходе к этому критическому рубежу, определение pK , исходя из предположения о соблюдении простой схемы Бренстеда, должно привести к все возрастающим неточностям. При $pK < pK_\theta$ классический подход к экспериментальному определению pK теряет всякий смысл, и необходим учет всех равновесий типа I.-4.

Исследование схемы диссоциации сильных гидроксильных кислот продолжается и более подробное сообщение о полученных результатах следует.

Авторы выражают свою благодарность Д.Л. Халдна за полезные советы в ходе работы, за участие в обсуждении результатов и сделанные при этом критические замечания. Они также весьма признательны В.О. Пихлу за представление образца чистой трихлоруксусной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. M. Charten, J. Org. Chem., 29, 1222 (1964).
2. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л-д, 1967.
3. Р.В. Тафт, гл. XIII в кн.: Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960.
4. С.В. Богатков, Е.Я. Борисова, Г.Р. Калинина, Т.Д. Соколова, этот журнал 5, № 3(17), 793 (1968).
5. H.V. Halban, J. Brüll, Helv. chim. acta, 27, 1719(1944)
6. Справочник химика, 2-е изд., т.III, "Химия", 1964.
7. В.Ф. Одяков, этот журнал 3, № 1(7), 36, (1966).
8. Д.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960)
9. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, этот журнал 3, № 4(10), 110, (1966).
10. K. Yates, J.B. Stevens, A.R. Katritzky, Can. J. Chem., 42, 1957 (1964).
11. Д.Л. Халдна, этот журнал 5, № 2(16), 489, (1968).
12. V.A. Palm U.L. Haldna, A.J. Talvik, The chemistry of the carbonyl group, Ed. S. Patai, Interscience Publ., London-New York-Sydney, 1966 pg. 430.

Preliminary Communication

Unsuitability of Simple Brönstedt Scheme for Dissociation of Trichloroacetic Acid

V.A.Palm, T.Jürilaado

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 20, 1970

S u m m a r y

The formal ionization degrees $\alpha \neq [A^-] / ([A^-] + [AH])$ of trichloroacetic acid (TCAA) have been measured spectrophotometrically in the region of 193 - 205 nm (up to 46.5% H_2SO_4) and conductometrically (up to 32.45% H_2SO_4) using the approach of the precise determination of the electrical conductivity changes occurring when a small sample of the compound under investigation is added to the concentrated aqueous solution of strong acid. The spectrophotometrical (α_{sp}) and conductometrical (α_c) values of α differ considerably from each other (see Fig. 1 in the Russian text).

This corresponds to the difference nearly of one pK unit between respective pK values defined as a value of any acidity function at the point of half-ionization ($\alpha = 0.5$).

It is remarkable that the α_c value is negative in more concentrated solutions of sulfuric acid. These results have been interpreted from the viewpoint that the dissociation of TCAA does not occur according to the simple Brönstedt scheme (equilibrium 1) but the processes represented by equilibria 2 - 4 are significantly involved . The respective equilibrium constants are defined as (1) - (4) (see Russian text). Assuming particles A^- , $A^- \cdot H_3O^+$ and $A^- \cdot 2H_3O^+$ as undistinguishable "spectral" anions and AH and $AH \cdot H_3O^+$ as respective undistinguishable "spectral" nondissociated acids and considering the influence on the conductivity changes of the

formation of all the charged particles involved, the $K = 5.7$, $K_{\beta}^- = 0.74$, and $K_{\beta}^{\equiv} = 1.6$ values have been estimated. So the $pK = -0.76$ calculated in this way is close to the additive value (-0.92) and the value (-1.1) obtained from spectrophotometrical results using the acidity function H_A . The results obtained for TCAA have been hypothetically generalized for all strong hydroxylic acids. The possible conclusions for G^{\equiv} and the inductive transmission factors z_C^{\equiv} values are mentioned briefly.

The more detail investigation on the dissociation of strong hydroxylic acids is in progress and the detail report will be published later on.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ. XLII.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ ГАЛОИДБЕНЗОЛОВ С ПИПЕРИДИНОМ.

С.М.Шейн, Н.К.Данилова, Н.И.Кузнецова

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 27 мая 1970 г.

Изучено влияние растворителей различной природы и полярности на скорости реакций ряда пара-замещенных галогидбензолов с пиперидином. Сравнение влияния растворителей приблизительно равной полярности, но отличающихся по основности и строению, показало, что влияние растворителя, помимо полярности, определяется специфической сольватацией основного, электрофильного или бифункционального характера. Характер сольватации и роль определенного вида специфической сольватации определяется не только природой растворителя, но и замещаемой группой, реагентом, акцепторностью заместителей в бензольном кольце. Влияние растворителя зависит от его основности, стерических и конформационных особенностей, поляризуемости.

В развитие наших работ по изучению влияния растворителей на скорости реакций ароматического нуклеофильного замещения^I, мы изучили реакции с пиперидином п-хлорфенилтрифторметилсульфона в н-гептане, бензоле, диоксане, триэтиламине, пиперидине, пиридине, нитробензоле, метиловом спирте и бинарных смесях н-гептана с диоксаном и бензола с каждым из указанных растворителей; а также п-хлор- и п-бромфенилметил-

сульфона, п-динитробензола в смеси бензол-пиперидин, п-хлор-, п-бром- и п-фторнитробензолов, п-фторфенилтрифторметилоульфо-
на в смесях бензол-пиперидин и бензол-метанол.

Прежде всего представляется важным сопоставить влияние таких растворителей как н.-гептан, бензол и диоксан, диэлектрические постоянные которых, а следовательно, и роль неспецифической сольватации близки. Бензол, хотя и используется в качестве инертного растворителя, проявляет слабые основные свойства. Диоксан имеет более ясно выраженный основной характер². С точки зрения выяснения специфического влияния бензола и диоксана представляют интерес реакции ароматических соединений с пиперидином, для которых имеются данные об основном катализе³. Константы скоростей реакций п-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином в бензоле в 7 раз, а в диоксане в 28 раз выше, чем в гептане (табл. I).

Т а б л и ц а I.

Относительные константы скорости реакции п-хлорфенил-
трифторметилсульфона с пиперидином в различных раство-
рителях при 100°

Растворители	Относительные константы скорости реакции	Диэлектрическая постоянная при 25°	pK_a ***
Н.-гептан*	0,14	1,93	
Бензол	1	2,27	
Диоксан**	4	2,21	-2,92
Триэтиламин	0,33	2,42	10,87
Пиперидин	21	5,8***	11,2
Пиридин	100	12,3	5,23
Нитробензол	35	34,75	
Метанол	9	32,65	15,5

*/ при 160°; **/ при 20°; ***/ по данным⁴.

Таким образом, бензол, как и диоксан, оказывает дополнительное влияние на скорость реакции, несоответствующее его полярности. Бензол и диоксан, повидимому, являются специфически сольватирующими растворителями основного характера.

Влияние диоксана значительно сильнее, чем бензола, что и ожидали из сравнения их основности. В соответствии с представлениями В.А.Пальма, резкое отклонение от прямолинейности зависимости $\lg k$ -мольная доля одного из растворителей в бинарной смеси является признаком наличия специфической сольватации, линейность этой зависимости указывает на отсутствие специфической сольватации или изменение ее интенсивности⁵. Зависимость $\lg k$ -мольная доля бензола или диоксана в их смеси с гептаном практически прямолинейны, что позволяет предполагать, что наличие прямолинейной зависимости $\lg k$ -мольная доля (N) специфически сольватирующего растворителя в смеси с неполярным, специфически несольватирующим растворителем неоднозначно свидетельствует об отсутствии специфической сольватации. Вероятно, для слабо специфически сольватирующих растворителей возможна линейность зависимости $\lg k - N$ в результате медленного роста вклада специфической сольватации в скорость реакции с увеличением концентрации специфически сольватирующего растворителя.

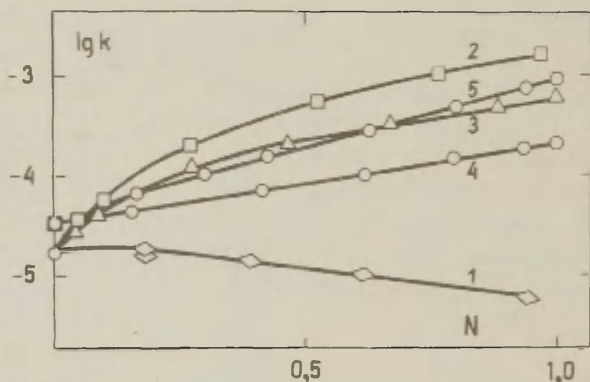


Рис.1. Зависимости $\lg k$ - мольная доля триэтиламина (1), пиридина (2), нитробензола (3) в их смесях с бензолом при 100° и $\lg k$ - мольная доля бензола (4) и диоксана (5) в их смесях с гептаном при 160° для реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфата с пиперидином.

Амины часто используются в практике в качестве растворителей и катализаторов. Поэтому представляет интерес изучение роли специфической сольватации ряда аминов различного строения: триэтиламина, пиперидина, пиридина (рис. 1). Константы скорости реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфата с пиперидином падают с увеличением содержания триэтиламина в смеси бензол-триэтиламин в 3 раза, но константа скорости реакции в триэтиламине больше, чем в гептане в 2,3 раза. Каталитический эффект триэтиламина меньше, чем бензола, в то время как это основание близкое по силе пиперидину, который увеличивает константу скорости реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфата с пиперидином по сравнению с бензолом в 21 раз при небольшом изменении полярности среды (табл. 1). Другой третичный амин, пиридин, при значительно меньшей основности оказывает сильный каталитический эффект (рис. 1): константа скорости реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфата с пиперидином в пиридине в 100 раз больше, чем в бензоле (табл. 1). Роль специфической сольватации во влиянии пиридина на скорость реакции, невидимому, даже больше, чем для пиперидина. Вероятно, при специфической сольватации важную роль играют не только основность растворителя, но и его стерические и конформационные особенности; а для бензола, пиридина и других гетероциклических соединений, обладающих ароматическим характером, их способность легко поляризоваться. Зависимости k_p - мольная доля пиперидина или пиридина в смеси с бензолом резко криволинейны, что объясняется высокой способностью пиперидина и пиридина к специфической сольватации (рис. 1).

Зависимости k_p - мольная доля пиперидина в смеси бензол-пиперидин для различных пара-замещенных хлор- и бромбензолов (рис. 2) также характеризуются наличием криволинейных участков. Суммарное влияние пиперидина по сравнению с бензолом на константы скорости реакции различных хлор- и бромпроизводных различается всего на 0,5 логарифмических единиц. Однако, следует отметить значительно большее влияние специфической сольватации пиперидином на константы скорости реакций фторпроизводных (рис. 2), что связано,

повидимому, с их способностью образовывать наиболее прочные, чем другие галоиды, водородные связи, т.е. со способностью пиперидина к бифункциональному катализу.

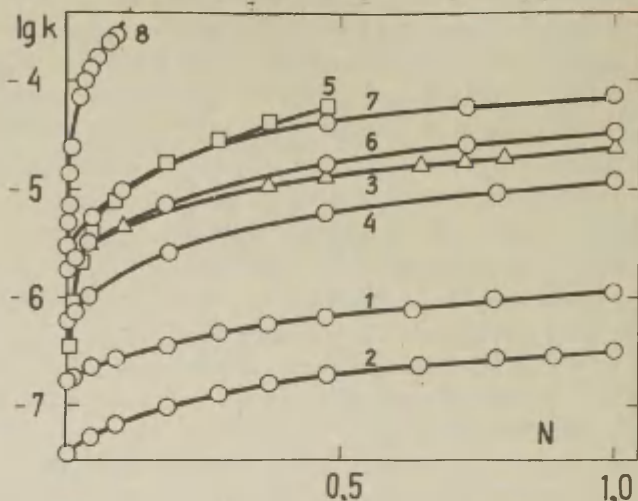


Рис. 2. Зависимости $\lg k$ - мольная доля пиперидина в смеси бензол-пиперидин для реакций пиперидина с п-бром- и п-хлорфенилметилсульфоном (кривая 1 и 2, соответственно), п-бром-, п-хлор- и п-фторнитробензолом (3, 4, 5), п-динитробензолом (6), п-хлор- и п-фторфенилтрифторметилсульфоном (7, 8, соответственно). Измерения для всех соединений проведены при 100° , кроме п-хлорфенилтрифторметилсульфона (70°), п-фторнитробензола (20°), п-фторфенилтрифторметилсульфона (30°).

Интересно выяснить природу влияния на скорость реакции такого растворителя как нитробензол, считающегося апротонным биполярным растворителем и имеющего широкое практическое применение. п-Хлорфенилтрифторметилсульфон реагирует с пиперидином в среде нитробензола в 35 раз быстрее, чем в бензоле, и лишь в 1,5 раза быстрее, чем в пиперидине, при значительно большей полярности среды. Зависимость $\lg k$ -мольная доля нитробензола в смеси $C_6H_6 - C_6H_5NO_2$ криволинейна (рис. 1). Нитробензол проявляет специфически сольватиру-

щие свойства, но они, по-видимому, значительно слабее, чем у пиперидина и пиридина. Как специфически сольватирующий растворитель нитробензол уступает диметилформамиду, который при приблизительно равной полярности с нитробензолом ускоряет аналогичную реакцию по сравнению с бензолом на 2,5 порядка^I. По-видимому, возможность проведения ряда реакций в нитробензоле объясняется, в большой степени, его полярностью и достижением высоких температур при нормальном давлении.

Важным является выяснить природу и роль специфической сольватации спиртами в реакциях ароматического нуклеофильного замещения с пиперидином. Спирты склонны к образованию межмолекулярных водородных связей, следовательно, и в реакциях они могут специфически сольватировать, причём проявлять бифункциональный катализ. По-видимому, в реакциях хлор- и бромпроизводных роль электрофильного катализа незначительна и главную роль может играть специфическая сольватация основного характера. Некоторую информацию о роли специфической сольватации спиртом можно получить из сравнения констант скоростей реакций п-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином в метаноле и нитробензоле. По полярности метанол близок к нитробензолу, но константа скорости этой реакции в метаноле в 4 раза ниже, чем в нитробензоле. Зависимость $\lg k$ — мольная доля спирта в смеси бензол-метанол практически линейна (рис. 3) и отражает, по-видимому, в основном изменение интенсивности специфической сольватации основного характера при замене бензола метиловым спиртом и изменение полярности среды. Роль специфической сольватации меньше, чем для нитробензола.

Интересны в этом отношении данные полученные нами ранее в других спиртах^I. С увеличением основности при переходе от метилового к н.-бутиловому и н.-гептиловому спиртам константы скорости реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином падают, несмотря на сближение диэлектрических постоянных этих спиртов с ростом температуры. Вероятно, специфическая сольватация основного характера спиртами в реакциях с пиперидином невелика, но может

играть большую роль в случае реакций с более слабыми основаниями⁶.

Проведение в среде метилового спирта реакции п-фторфенилтрифторметилсульфона приводит к увеличению константы скорости реакции по сравнению с бензолом в 55 раз и резкому отклонению от прямолинейности зависимости $\lg k$ – мольная доля спирта в смеси бензол-метанол (рис. 3), что объясняется влиянием дополнительного фактора: специфической сольватацией электрофильного характера метиловым спиртом за счёт склонности фтора к образованию водородных связей. В реакциях фторпроизводных спирт выступает как бифункциональный катализатор.

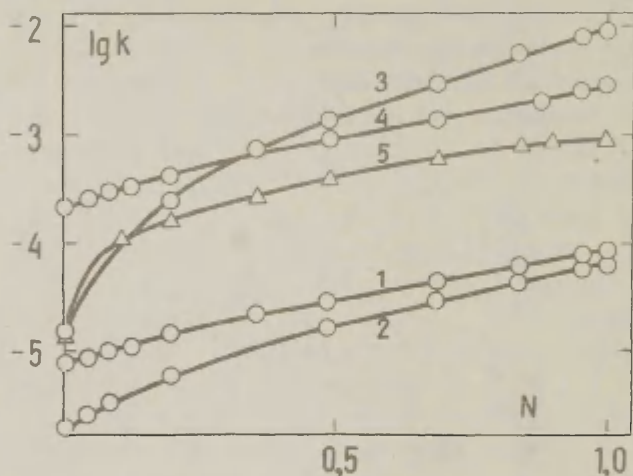


Рис. 3. Зависимости $\lg k$ – мольная доля метанола в смеси бензол-метанол для реакций пиперидина с п-бром-, п-хлор- и п-фторнитробензолом (1, 2, 3, соответственно, 100°), п-фторфенилтрифторметилсульфоном (5, 30°).

Более ярко выражается способность спирта к бифункциональному катализу при сравнении констант скоростей реакций п-бром-, п-хлор- и п-фторнитробензолов с пиперидином в бензоле и метаноле (рис. 3). Отношение констант скоростей реакций в метаноле и бензоле равно, соответственно, 11, 30

и 590, а зависимость $\lg k$ -мольная доля спирта практически прямолинейная для бромпроизводного, криволинейна уже для хлорпроизводного и резко криволинейна для п-фторнитробензола. И если в реакции п-бромнитробензола роль электрофильного катализа незначительна или совсем отсутствует и главную роль играет изменение интенсивности основного катализа и полярности среды, то для хлорпроизводных уже накладывается определенное влияние специфической сольватации электрофильного характера. В реакции п-фторнитробензола электрофильный катализ спиртом имеет преимущественное значение. Следовательно, роль электрофильного катализа спиртами в реакциях ароматического нуклеофильного замещения с пиперидином возрастает с увеличением склонности замещаемой группы к образованию водородных связей.

Электрофильный катализ метанолом, по-видимому, зависит от акцепторности заместителя в бензольном кольце. Он уменьшается с ростом акцепторности заместителя в результате увеличения степени двоевязанности уходящей группы: едва заметное отклонение от прямолинейности в реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфона становится значительно больше для п-хлорнитробензола (рис. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали п-нитрохлорбензол, т.пл. 82-83°, п-нитробромбензол, т.пл. 126°, и п-динитробензол, т.пл. 172,5°, после двухкратной кристаллизации из этилового спирта. Получение и очистка п-хлорфенилтрифторметилсульфона, п-фторфенилтрифторметилсульфона, п-хлорфенилметилсульфона описано ранее^{7,8}. п-Нитрофторбензол получали по данным⁹, т.кип. 87-89° (13 мм), n_D^{25} 1.5305. Бензол сушили перегонкой над металлическим натрием; пиперидин сушили над твердым КОН, декантировали, перегоняли, затем кипятили несколько часов над металлическим натрием, отгоняли, т.кип. 106°, n_D^{20} 1.4530; гептан перегоняли над металлическим натрием, т.кип. 98°, n_D^{20} 1.3876; диоксан обрабатывали едким кали, водный слой отделяли декантацией, оставляли

стоять над гранулированным едким кали в течение суток, декантировали, перегоняли, кипятили над металлическим натрием в течение 8 часов и отгоняли, обработку металлическим натрием повторяли 3 раза, т.кип. 101° , n_D^{25} 1.0269; пиридин выдерживали в течение двух недель над твердым КОН, декантировали, выдерживали над свежим КОН и перегоняли, отбирали фракцию т.кип. 116° , n_D^{20} 1.5100; нитробензол перегоняли, сушили над хлористым кальцием, перегоняли, т.кип. 210° , n_D^{20} 1.5526; метиловый спирт сушили перегонкой над металлическим натрием; триэтиламин сушили над окисью алюминия, перегоняли, т.кип. 89° .

При проведении кинетических измерений в ампулы пипеткой загружали по 2 мл растворов исходных веществ определенной нормальности, ампулы запаивали, реакционную смесь тщательно перемешивали и помещали в термостат Хепплера. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1^{\circ}$. Через 1-2 минуты вынимали одну ампулу, анализировали и по результатам анализа вносили поправки в концентрации реагирующих веществ и время реакции. Реакцию прерывали добавлением H_2SO_4 . За ходом реакции следили по увеличению концентрации хлор- или бром-ионов в растворе потенциометрическим титрованием, в случае фторпроизводных и п-динитробензола спектрофотометрически без предварительного подкисления. Концентрации реагирующих веществ: хлор- и бромпроизводных 0,02 м/л, фторпроизводных 0.0018 м/л, пиперидина 0.015 м/л для реакций фторпроизводных и 0,12 м/л для хлор- и бромпроизводных. Указанные концентрации пиперидина использовались при изучении реакций во всех бинарных смесях, кроме бензол-пиперидин. Значения констант скоростей реакций приведены в таблицах 2-4. Оценка точности средних значений констант проводилась при помощи методов математической статистики.

Таблица 2

Константы скоростей реакций п-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином в различных бинарных смесях растворителей
($v = 0.02$ м/л, $a = 0.12$ м/л).

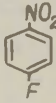
Смеси растворителей	Темпе- ратура °C	Объем- ный % 2-го компонента в смеси	Мольная доля 2-го компонен- та в смеси	k л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
Гептан- бензол	160	бензол		
		0	0	$(3.32 \pm 0.057) \cdot 10^{-5}$
		10	0.155	$(4.40 \pm 0.060) \cdot 10^{-5}$
		30	0.414	$(6.92 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$
		50	0.623	$(1.06 \pm 0.015) \cdot 10^{-4}$
		70	0.794	$(1.47 \pm 0.030) \cdot 10^{-4}$
		90	0.937	$(1.89 \pm 0.032) \cdot 10^{-4}$
		100	1.0	$(2.0 \pm 0.032) \cdot 10^{-4}$
Гептан- диоксан	160	диоксан		
		0	0	$(3.32 \pm 0.057) \cdot 10^{-5}$
		10	0.160	$(6.40 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$
		20	0.30	$(1.07 \pm 0.016) \cdot 10^{-4}$
		30	0.424	$(1.64 \pm 0.025) \cdot 10^{-4}$
		50	0.632	$(2.85 \pm 0.038) \cdot 10^{-4}$
		70	0.80	$(4.73 \pm 0.060) \cdot 10^{-4}$
		90	0.939	$(7.45 \pm 0.090) \cdot 10^{-4}$
		100	1.0	$(9.16 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$
Бензол- триэтил- амин	100	триэтил- амин		
		0	0	$(1.66 \pm 0.024) \cdot 10^{-5}$
		25.2	0.177	$(1.69 \pm 0.029) \cdot 10^{-5}$
		50	0.390	$(1.35 \pm 0.024) \cdot 10^{-5}$
		71.2	0.612	$(1.01 \pm 0.018) \cdot 10^{-5}$
		96	0.939	$(5.70 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$

Продолжение таблицы 2

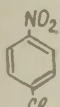
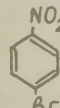
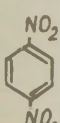
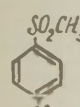
1	2	3	4	5
Бензол- пиридин	100	пиридин		
		0	0	$(1.66 \pm 0.024) \cdot 10^{-5}$
		4.66	0.05	$(4.0 \pm 0.068) \cdot 10^{-5}$
		8.66	0.10	$(5.77 \pm 0.091) \cdot 10^{-5}$
		25	0.27	$(2.08 \pm 0.030) \cdot 10^{-4}$
		50	0.525	$(5.41 \pm 0.080) \cdot 10^{-4}$
		74.8	0.765	$(1.06 \pm 0.016) \cdot 10^{-3}$
		96	0.965	$(1.54 \pm 0.024) \cdot 10^{-3}$
Бензол- нитробен- зол	100	нитробензол		
		0	0	$(1.66 \pm 0.024) \cdot 10^{-5}$
		5	0.044	$(2.72 \pm 0.035) \cdot 10^{-5}$
		10	0.088	$(4.15 \pm 0.080) \cdot 10^{-5}$
		30	0.027	$(1.22 \pm 0.015) \cdot 10^{-4}$
		50	0.465	$(2.13 \pm 0.037) \cdot 10^{-4}$
		70	0.669	$(3.38 \pm 0.061) \cdot 10^{-4}$
		90	0.887	$(4.87 \pm 0.076) \cdot 10^{-4}$
		100	1.0	$(5.79 \pm 0.097) \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

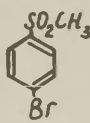
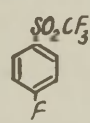
Константы скоростей реакций п-замещенных нитро- и галоид-бензолов с пиперидином в бензоле при различных концентрациях пиперидина.

Исходное соедине- ние м/л	Темпе- ратура °C	Концентра- ция пипе- ридина м/л	Мольная доля пи- перидина в смеси с бензо- лом	k $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
 $\nu = 0.0019$	20	0.056	0.005	$(4.0 \pm 0.080) \cdot 10^{-7}$
		0.12	0.011	$(8.72 \pm 0.170) \cdot 10^{-7}$
		0.3	0.027	$(2.09 \pm 0.036) \cdot 10^{-6}$
		0.5	0.045	$(3.73 \pm 0.051) \cdot 10^{-6}$

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5
		1.0	0.089	$(7.96 \pm 0.19) \cdot 10^{-6}$
		1.99	0.180	$(1.73 \pm 0.030) \cdot 10^{-5}$
		3.0	0.275	$(2.87 \pm 0.050) \cdot 10^{-5}$
		4.01	0.370	$(3.99 \pm 0.071) \cdot 10^{-5}$
		5.07	0.474	$(5.57 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.05$	100°	0.157	0.014	$(7.24 \pm 0.11) \cdot 10^{-7}$
		0.489	0.044	$(1.06 \pm 0.017) \cdot 10^{-6}$
		2.02	0.183	$(2.58 \pm 0.034) \cdot 10^{-6}$
		5.07	0.473	$(6.23 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$
		8.11	0.783	$(9.63 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$
		10.14	1.0	$(1.21 \pm 0.016) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.02$	100°	0.157	0.0139	$(2.42 \pm 0.040) \cdot 10^{-6}$
		0.489	0.044	$(3.26 \pm 0.060) \cdot 10^{-6}$
		1.01	0.09	$(4.35 \pm 0.080) \cdot 10^{-6}$
		3.99	0.368	$(1.07 \pm 0.020) \cdot 10^{-5}$
		5.07	0.473	$(1.30 \pm 0.021) \cdot 10^{-5}$
		6.76	0.643	$(1.60 \pm 0.030) \cdot 10^{-5}$
		7.57	0.726	$(1.83 \pm 0.029) \cdot 10^{-5}$
		8.25	0.797	$(1.98 \pm 0.040) \cdot 10^{-5}$
		10.14	1.0	$(2.45 \pm 0.042) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.0125$	100°	0.157	0.014	$(2.31 \pm 0.041) \cdot 10^{-6}$
		0.489	0.044	$(3.28 \pm 0.055) \cdot 10^{-6}$
		2.02	0.183	$(7.45 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$
		5.07	0.473	$(1.74 \pm 0.030) \cdot 10^{-5}$
		7.60	0.730	$(2.54 \pm 0.050) \cdot 10^{-5}$
		10.14	1.0	$(3.37 \pm 0.059) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.02$	100°	0.50	0.0446	$(5.07 \pm 0.094) \cdot 10^{-8}$
		1.01	0.090	$(6.42 \pm 0.10) \cdot 10^{-8}$

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5
		2.03	0.184	$(9.83 \pm 0.16) \cdot 10^{-8}$
		3.04	0.278	$(1.28 \pm 0.020) \cdot 10^{-7}$
		3.99	0.368	$(1.63 \pm 0.028) \cdot 10^{-7}$
		5.07	0.474	$(1.91 \pm 0.030) \cdot 10^{-7}$
		6.76	0.643	$(2.33 \pm 0.040) \cdot 10^{-7}$
		8.11	0.783	$(2.72 \pm 0.035) \cdot 10^{-7}$
		9.13	0.890	$(2.90 \pm 0.036) \cdot 10^{-7}$
		10.14	1.0	$(3.22 \pm 0.060) \cdot 10^{-7}$
 $b = 0.02$	100°	0.157	0.0140	$(1.78 \pm 0.030) \cdot 10^{-7}$
		0.501	0.0450	$(2.26 \pm 0.040) \cdot 10^{-7}$
		1.01	0.090	$(2.69 \pm 0.047) \cdot 10^{-7}$
		2.03	0.184	$(3.76 \pm 0.061) \cdot 10^{-7}$
		3.04	0.278	$(4.75 \pm 0.082) \cdot 10^{-7}$
		3.99	0.368	$(5.59 \pm 0.090) \cdot 10^{-7}$
		5.07	0.474	$(6.74 \pm 0.10) \cdot 10^{-7}$
		6.63	0.629	$(7.62 \pm 0.15) \cdot 10^{-7}$
		8.11	0.783	$(9.65 \pm 0.17) \cdot 10^{-7}$
		10.14	1.0	$(1.13 \pm 0.020) \cdot 10^{-6}$
 $b = 0.0019$	30°	0.00124	0.001	$(4.77 \pm 0.090) \cdot 10^{-6}$
		0.0250	0.002	$(6.96 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$
		0.0545	0.005	$(1.45 \pm 0.021) \cdot 10^{-5}$
		0.105	0.009	$(2.36 \pm 0.040) \cdot 10^{-5}$
		0.302	0.027	$(7.03 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$
		0.403	0.036	$(1.04 \pm 0.020) \cdot 10^{-4}$
		0.505	0.045	$(1.26 \pm 0.021) \cdot 10^{-4}$
		0.657	0.059	$(1.67 \pm 0.030) \cdot 10^{-4}$
		0.856	0.077	$(2.22 \pm 0.040) \cdot 10^{-4}$
		1.01	0.091	$(2.64 \pm 0.040) \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 3

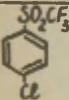
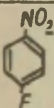
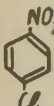
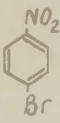
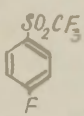
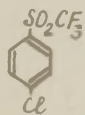
I	2	3	4	5
 $\beta = 0.01$	70°	0.12 0.489 1.00 2.02 5.07 7.60 10.14	0.010 0.044 0.090 0.184 0.474 0.73 1.0	$(3.40 \pm 0.060) \cdot 10^{-6}$ $(5.43 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$ $(9.78 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$ $(1.69 \pm 0.030) \cdot 10^{-5}$ $(4.04 \pm 0.070) \cdot 10^{-5}$ $(5.83 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$ $(7.57 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$

Таблица 4

Константы скоростей реакций пиперидина с п-нитрогалоидбензо-
лами и п-трифторметилсульфонилгалоидбензолами в смесях
 C_6H_6 - MeOH

Исходные соедине- ния M/A	Темпе- ратура $^{\circ}C$	Объемный % спирта в смеси	Мольная доля спи- та в его смеси с бензолом	k л. моль ⁻¹ . сек ⁻¹
 $\beta = 0.002$ $\alpha = 0.015$	100°	0 10 20 30 50 70 90 100	0 0.196 0.355 0.485 0.687 0.837 0.952 1.0	$(4.70 \pm 0.080) \cdot 10^{-6}$ $(7.71 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$ $(2.41 \pm 0.032) \cdot 10^{-4}$ $(4.46 \pm 0.080) \cdot 10^{-4}$ $(9.61 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$ $(1.78 \pm 0.040) \cdot 10^{-3}$ $(2.50 \pm 0.041) \cdot 10^{-3}$ $(2.78 \pm 0.050) \cdot 10^{-3}$
 $\beta = 0.02$ $\alpha = 0.12$	100°	0 2 4 6 10	0 0.043 0.083 0.123 0.196	$(6.50 \pm 0.11) \cdot 10^{-7}$ $(8.27 \pm 0.14) \cdot 10^{-7}$ $(1.04 \pm 0.018) \cdot 10^{-6}$ $(1.30 \pm 0.020) \cdot 10^{-6}$ $(1.86 \pm 0.030) \cdot 10^{-6}$

1	2	3	4	5
		30	0.485	$(5.35 \pm 0.091) \cdot 10^{-6}$
		50	0.687	$(9.50 \pm 0.16) \cdot 10^{-6}$
		70	0.837	$(1.41 \pm 0.026) \cdot 10^{-5}$
		90	0.952	$(1.77 \pm 0.030) \cdot 10^{-5}$
		100	1.0	$(1.93 \pm 0.036) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.02$ $a = 0.14$	100°	0	0	$(2.49 \pm 0.050) \cdot 10^{-6}$
		2	0.043	$(2.73 \pm 0.048) \cdot 10^{-6}$
		4	0.083	$(3.17 \pm 0.056) \cdot 10^{-6}$
		6	0.123	$(3.55 \pm 0.060) \cdot 10^{-6}$
		10	0.196	$(4.68 \pm 0.071) \cdot 10^{-6}$
		20	0.355	$(6.88 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$
		30	0.485	$(9.29 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$
		50	0.687	$(1.43 \pm 0.020) \cdot 10^{-5}$
		70	0.837	$(2.02 \pm 0.036) \cdot 10^{-5}$
		90	0.952	$(4.45 \pm 0.080) \cdot 10^{-5}$
		100	1.0	$(2.68 \pm 0.40) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.0018$ $a = 0.015$	30°	0	0	$(4.60 \pm 0.090) \cdot 10^{-6}$
		5	0.104	$(3.31 \pm 0.066) \cdot 10^{-5}$
		10	0.196	$(5.04 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}$
		20	0.355	$(8.24 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$
		30	0.485	$(1.16 \pm 0.020) \cdot 10^{-4}$
		50	0.687	$(1.90 \pm 0.034) \cdot 10^{-4}$
		70	0.837	$(2.49 \pm 0.050) \cdot 10^{-4}$
		80	0.898	$(2.64 \pm 0.051) \cdot 10^{-4}$
		100	1.0	$(2.66 \pm 0.049) \cdot 10^{-4}$
 $b = 0.02$ $a = 0.12$	130°	0	0	$(6.92 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$
		2	0.043	$(8.30 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$
		4	0.083	$(9.40 \pm 0.17) \cdot 10^{-5}$
		6	0.123	$(1.08 \pm 0.020) \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
		10	0.196	$(1.32 \pm 0.024) \cdot 10^{-4}$
		30	0.485	$(2.91 \pm 0.050) \cdot 10^{-4}$
		50	0.687	$(4.45 \pm 0.090) \cdot 10^{-4}$
		75	0.87	$(6.53 \pm 0.11) \cdot 10^{-4}$
		90	0.952	$(7.90 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$
		100	1.0	$(9.12 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$

Таблица 5

Кинетика взаимодействия п-хлорфенилметилсульфона с пиперидином в бензоле при 100°.

Время в час.	Выход %	$k \cdot 10^7$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Время в час.	Выход %	$k \cdot 10^7$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
в = 0.02 а = 6.76 м/л			в = 0.02 а = 8.11 м/л		
43.3	21.5	2.30	38	25.9	2.70
65.3	31.0	2.33	62	39.1	2.74
96.3	42.2	2.34	86	49.6	2.74
123.5	51.6	2.41	110	57.8	2.69
162	59.7	2.31	134	64.6	2.66
234	72.8	2.29	164.5	73.4	2.76
$k_{\text{ср}} = (2.33 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$			$k_{\text{ср}} = (2.72 \pm 0.035) \cdot 10^{-7}$		

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.М.Шейн, Н.К.Данилова, ЖОрХ, 4, 1940, 1947 (1968) ;
Н.К.Данилова, С.М.Шейн, Реакционная способность орг.
соед., 4, 649 (1967).
2. Дж.Пиментел, О.Мак-Клеллан, Водородная связь, Изд-во
"Мир", 1965, стр. 80, 84, 175.
3. N.E.Sbarbati, T.H.Suarez, J.A.Brioux, Chem.Ind., 1964,
1754; F.Pietra, F.del Cima, Tetrah.Lett., 1967, 4373;
J.F.Bunnett, R.H.Garst, J.Am.Chem.Soc., 87, 3875, 3879
(1965); C.Bernasconi, J.Org.Chem., 32, 2947 (1967); C.Ber-
nasconi, P.Schmid, J.Org.Chem., 32, 2953 (1967); C.Bernas-
coni, H.Zollinger, Helv.Acta, 49, 103 (1966).
4. А.Альберт, Е.Сергент, "Константы ионизации кислот и
оснований", Изд-во "Химия", М., Л., 1964, стр. 124,
136-140.
5. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакционная способность орг.
соед., 6, 504 (1969).
6. Л.А.Сучкова, С.М.Шейн, Реакционная способность орг.
соед., 6, 867 (1969).
7. H.R.Todd, R.L.Shriner, J.Am.Chem.Soc., 56, 1382 (1934);
A.Mangini, L.Ruzzier, Boll.Scient.Fac.Chim.Indust.
Bologna, 14, 81 (1956).
8. С.М.Шейн, К.В.Солодова, В.И.Говорченко, ЖОХ, 39,
1634 (1969).
9. L.D.Starr, G.C.Finger, Chem.Ind., 1962, 1328.

Nucleophilic Substitution in Aromatic Series.
XLI. Influence of the Nature of Solvent on
Rate of Reactions of para-Substituted Haloid-
benzenes with Piperidine

S.M.Shein, N.K.Danilova, N.I.Kuznetsova

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry,
Siberian Branch of the A.S. of the U.S.S.R.,
Novosibirsk

Received May 27, 1970

S u m m a r y

The rates of the reactions of p-chlorophenyltrifluoromethyl sulfone with piperidine in heptane, benzene, dioxane, triethylamine, piperidine, nitrobenzene, methanol, their binary mixtures with benzene and the mixtures of heptane and dioxane, as well as that of p-chloro- and p-bromo-phenylmethyl sulfone, p-dinitrobenzene in the mixture of benzene and piperidine, p-fluorophenyltrifluoromethyl sulfone, p-chloro-, p-bromo-, and p-fluoro-nitrobenzenes in the mixture of benzene and piperidine, and benzene and methanol, have been measured (see Tables 1-4, Figs. 1-3 in the Russian text). Comparison of the rate constants with the dependences of $\log k$ values on the mole fraction of one of the components of the binary mixture of solvents leads us to the assumptions as follows. (i) Benzene turns out to be a basic solvent capable of specific solvation, (ii) the specific influence of amines is determined not only by their basicities, but by their steric and conformational peculiarities and by the presence of proton at the nitrogen atom as well, (iii) alcohols and piperidine may act as bifunctional catalysts. Thus the nature of solvation and the role of each kind of specific solvation in nucleophilic substitution is determined by the nature of solvent, substituted group, reagent, and the electron attracting ability of the substituent.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ.
XLII. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ ПИПЕРИДИНОМ В
РЕАКЦИЯХ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ ГАЛОИД- И НИТРОБЕНЗОЛОВ
С ПИПЕРИДИНОМ В БЕНЗОЛЕ.

Н.К.Данилова, С.М.Шейн

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР
г.Новосибирск

Поступило 27 мая 1970 г.

Мы изучили влияние заместителей и замещаемых атомов или групп на катализ пиперидином, для чего измерили скорости реакций п-хлор-, п-бром-, п-нитро- и п-фторнитробензолов, п-хлор- и п-фторфенилтрифторметилсульфонов, п-хлор- и п-бромфенилметилсульфонов и п-хлорбензотрифторида с пиперидином в бинарных смесях бензол-пиперидин. Показано, что роль катализа основаниями в реакциях ароматического нуклеофильного замещения возрастает с увеличением устойчивости промежуточного комплекса под влиянием роста акцепторности заместителя и электроотрицательности замещаемой группы. В реакциях ароматического нуклеофильного замещения реализуются механизмы электрофильного и нуклеофильного катализа, относительный вклад которых изменяется в зависимости от силы акцептора, природы замещаемых групп, реагента и катализатора.

Изучение каталитических явлений в реакциях ароматического нуклеофильного замещения представляет интерес с точки зрения механизма реакций. Известно, что константы скорости реакций ароматических соединений с пиперидином растут с

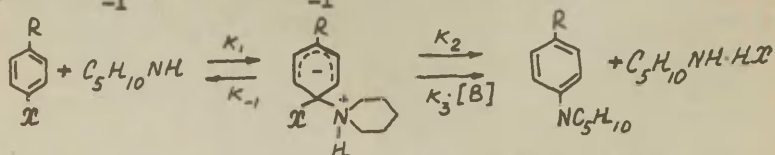
увеличением его концентрации, т.е. пиперидин оказывает каталитический эффект. Катализ пиперидином носит характер специфической сольватации¹, при этом пиперидин является не только растворителем, но и реагентом, концентрацию которого мы учитываем в расчете констант скоростей реакции. Разложив наблюдаемую константу скорости реакции при различных концентрациях пиперидина в бинарной смеси бензол-пиперидин на некаталитическую и каталитическую составляющие⁵, можно определить количественно величину специфической сольватации, что не удается сделать при использовании других растворителей. Нам представилось важным получить сведения о каталитическом влиянии пиперидина-основания, способного к бифункциональному катализу, в реакциях соединений, содержащих различные заместители в пара-положении к реакционному центру, чтобы оценить роль специфической сольватации в зависимости от заместителя и замещаемой группы. Несмотря на малую скорость реакций пара-производные кажутся более подходящими объектами, чем 1-замещенные-2,4-динитробензолы, с которыми, за редким исключением^{2,3}, проводятся исследования по катализу^{4,5}, поскольку их поведение определяется в большой степени орто-расположенным заместителем^{6,7,8,9}. Известно, что орто-заместители оказывают специфическое влияние на катализ³. Мы изучили влияние заместителей и замещаемых атомов или групп на катализ, для чего измерили скорости реакций п-хлор-, п-бром-, п-нитро-, п-фторнитробензолов, п-хлор- и п-фторфенилтрифторметилсульфонов, п-хлор-, и п-бромфенилметилсульфонов и п-хлорбензотрифторида с пиперидином в бензоле.

Для реакций пара-замещенных нитро-, трифторметилсульфонил-, метилсульфонил- и трифторметилгалоидбензолов, характерно наличие прямолинейных зависимостей (рис. 1-3) между наблюдаемыми константами скоростей реакций и концентрацией пиперидина согласно уравнения⁵

$$k = k_2' + k_3' \cdot [B], \quad \text{где}$$

k – наблюдаемая константа скорости реакции, k'_2, k'_3 – константы скорости второго и третьего порядка, равные:

$$k'_2 = \frac{k_I \cdot k_2}{k_{-I}}, \quad k'_3 = \frac{k_I \cdot k_3}{k_{-I}}, \quad B - \text{концентрация пиперидина:}$$



Некаталитические (k'_2) и каталитические (k'_3) константы скоростей реакций пара-замещенных хлорбензолов с пиперидином увеличиваются с увеличением электроноакцепторного влияния заместителя (табл. I) в ряду: $SO_2CF_3 > NO_2 > SO_2CH_3 > CF_3$ и дают хорошую корреляцию соответственно с σ_p и σ_m – константами заместителей¹⁰. Величины констант реакций ρ , коэффициентов корреляции r , стандартных отклонений S и $\lg k_0$ при 100° равны для некаталитической реакции: 4.1, 0.998, 0.18, -11.58, для каталитической: 10, 0.992, 0.25, -14.1.

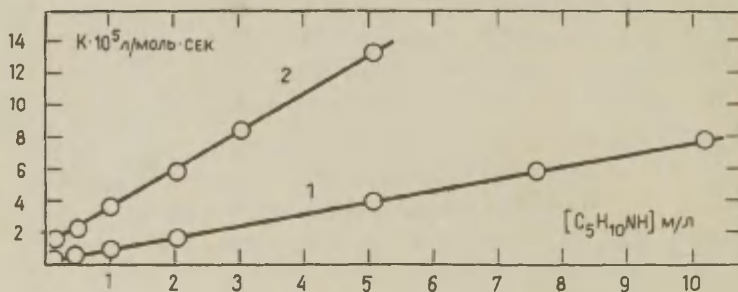


Рис. I. Зависимости констант скоростей реакций ($k_{\text{набл.}}$) от концентрации пиперидина $[C_5H_{10}NH]$ для реакции пиперидина с п-хлорфенилтрифторметилсульфоном ($v=0.02$ м/л) в бензоле при 70° (прямая 1) и 100° (прямая 2).

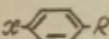
Каталитические константы скорости реакции с увеличением акцепторности заместителей растут быстрее, чем некаталитические, в результате чего увеличивается отношение

k_3'/k_2' и чувствительность каталитической реакции к влиянию заместителей выше, чем некаталитической.

Таким образом, роль катализа (k_3'/k_2') в реакциях ароматического нуклеофильного замещения увеличивается с увеличением устойчивости промежуточного комплекса при переходе к более сильному акцептору. Роль катализа возрастает с понижением температуры реакции (табл. 2).

Т а б л и ц а I.

Зависимости каталитических (k_3') и некаталитических (k_2') констант скоростей реакций от природы заместителя при 100°

	k_2' л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	k_3' л ² ·моль ⁻² ·сек ⁻¹	k_3'/k_2'
п-Cl C ₆ H ₄ R			
SO ₂ CF ₃	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	2
NO ₂	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	2.4
SO ₂ CH ₃	$3.6 \cdot 10^{-8}$	$3.0 \cdot 10^{-8}$	0.8
CF ₃	$9.0 \cdot 10^{-10}$	$6.0 \cdot 10^{-10}$	0.66
п-Br C ₆ H ₄ R			
NO ₂	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	1.0
SO ₂ CH ₃	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$9.8 \cdot 10^{-8}$	0.6
п-FC ₆ H ₄ R*			
SO ₂ OF ₃	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	55
NO ₂	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	82

*/ Константы скоростей реакций приведены при 20°

R = NO₂ и 30° R = SO₂CF₃

Привлекает внимание факт, что k_3'/k_2' для замещенных нитробензолов выше, чем для трифторметилсульфонов (табл. I), что можно объяснить более высокой устойчивостью промежуточного комплекса нитросоединений вследствие различий в характере сопряжения NO₂ и SO₂CF₃ групп с бензольным кольцом и различий в копланарности молекул^{II}.

Т а б л и ц а 2.

Каталитические (k_3') и некаталитические (k_2') константы скоростей реакций п-хлорфенилтрифторметилоульфона с пиперидином в бензоле

Темпера- тура, °C	k_2' л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	k_3' л ² ·моль ⁻² ·сек ⁻¹	k_3'/k_2'
100	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	2.0
70	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-6}$	3.3
30*	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	7.0

E

13.7

10.1

 $\lg A$

3.05

1.31

*/ Константы скорости реакции рассчитаны по кинетическим параметрам.

Для выяснения природы катализа представляет интерес сравнение зависимостей каталитических и некаталитических констант скоростей реакций от природы замещаемых атомов или групп под влиянием одного и того же акцептора в бензольном кольце (табл. 3). По влиянию на некаталитические константы скоростей реакций замещаемые атомы или группы располагаются в ряд: $F \gg Br > NO_2 > Cl$, несогласующийся с величинами прочностей связей $C-Hg$ и $C-N$. По-видимому, подвижность уходящих атомов или групп определяется совокупностью влияний их электроотрицательности, прочности связи с реакционным центром, распределения электронной плотности у последнего и сопряжения этих атомов или групп с бензольным кольцом. Каталитические константы скоростей реакций и величины отношений k_3'/k_2' растут в ряду: $F \gg Cl > NO_2 > Br$. Величина k_3'/k_2' с учётом влияния температуры для фторпроизводных в 8-10 раз выше, чем для хлорпроизводных, различие

ещё больше по сравнению с бромпроизводными.

Т а б л и ц а 3.

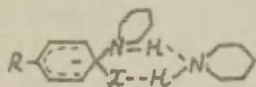
Зависимости каталитических (k'_3) и некаталитических (k'_2) констант скоростей реакций от природы замещающей группы при 100°.

$x-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$	k'_2 л. моль ⁻¹ сек ⁻¹	k'_3 л ² . моль ⁻² сек ⁻¹	k'_3/k'_2
п-X C ₆ H ₄ NO ₂			
F	1.3 · 10 ⁻⁷ *	1.1 · 10 ⁻⁵	82
	4.7 · 10 ⁻⁶ **		
Cl	5.0 · 10 ⁻⁷	1.2 · 10 ⁻⁶	2,4
	2.8 · 10 ⁻⁹ *		
NO ₂	9.0 · 10 ⁻⁷	1.6 · 10 ⁻⁶	1,74
Br	2.1 · 10 ⁻⁶	2.1 · 10 ⁻⁶	1.0
п-X C ₆ H ₄ SO ₂ CH ₃			
Cl	3.6 · 10 ⁻⁸	3.0 · 10 ⁻⁸	0.8
Br	1.7 · 10 ⁻⁷	9.8 · 10 ⁻⁸	0.6
п-X C ₆ H ₄ SO ₂ CF ₃			
F ***	4.8 · 10 ⁻⁶	2.6 · 10 ⁻⁴	55
Cl	1.2 · 10 ⁻⁵	2.4 · 10 ⁻⁵	2
	1.5 · 10 ⁻⁷ ***		

* / при 20°; ** / по данным¹; *** / при 30°.

Эти различия нельзя объяснить лишь большим нуклеофильным катализом пиперидином, который заключается в отрыве протона от N-H в промежуточном комплексе и возрастает с увеличением акцепторности заместителя, поскольку акцепторность атома фтора не может обусловить наблюдаемое различие в

величинах k'_3/k'_2 . Значительное изменение акцепторности заместителей в пара-положении хлорбензола с переходом от SO_2CH_3 к SO_2CF_3 даёт увеличение k'_3/k'_2 всего в 2,5 раза. Следовательно, полученные результаты показывают наличие катализа и по уходящей группе в результате образования водородной связи, т.е. электрофильного катализа. Имеющиеся данные о значительно больших различиях в значениях k'_3 для п-хлор-фенилметилсульфона и п-нитрохлорбензола (40 раз), чем для соответствующих бромпроизводных (21 раз) при приблизительно равном влиянии замены электроноакцепторных заместителей на k'_2 хлор- и бромпроизводных (14 и 12 раз) указывают на определенную роль катализа по уходящей группе также и в реакциях хлор- и бромпроизводных, причём $Cl > Br$. Наибольший эффект наблюдается, конечно, для атома фтора, склонного к образованию сильной водородной связи. Электрофильный катализ, видимо, играет главную роль в реакциях фторпроизводных. С уменьшением склонности уходящих групп к образованию водородных связей проявление его уменьшается и возрастает роль нуклеофильного катализа. Нуклеофильный катализ имеет, по-видимому, основное значение для хлор- и, особенно, бромпроизводных. Относительный вклад электрофильного и нуклеофильного катализа изменяется также в зависимости от силы акцепторов. Таким образом, пиперидин является бифункциональным катализатором.



X — замещаемый атом или группа

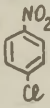
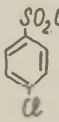
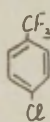
Полученные нами и имеющиеся в литературе²⁻⁵ данные по катализу пиперидином и другими основаниями позволяют сделать вывод о наличии в реакциях ароматического нуклеофильного замещения электрофильного, нуклеофильного и бифункционального катализа, относительный вклад которых зависит от заместителя, природы замещаемой группы, реагента и катализатора. Совокупностью указанных факторов определяется, видимо, и последовательность отрыва протона и замещаемой группы в промежуточном комплексе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение, очистка и осушка исходных веществ, методика эксперимента описаны ранее¹. На примере п-нитрохлорбензола изучили влияние концентрации галогенпроизводного на константы скоростей реакций при различных концентрациях пиперидина. При изменении концентрации п-нитрохлорбензола от 0.01 до 0.05 м/л максимальное расхождение в константах скоростей реакций 9% при проведении реакции в чистом пиперидине. Расчёт k_2' и k_3' проводился по методу наименьших квадратов. В случае фторпроизводных не удаётся точно определить некаталитическую константу скорости реакции (рис. 4, 5). Для п-фторфенилтрифторметилсульфона за k_2' принята константа скорости реакции при концентрации пиперидина 0.012 м/л (рис. 5). Для п-нитрофторбензола минимальная концентрация пиперидина 0.055 м/л, т.е. в условиях, где катализ пиперидином даёт ещё больший вклад в скорость реакции, чем в случае п-фторфенилтрифторметилсульфона. Ввиду приблизительно равного изменения скоростей реакций этих соединений в одинаковом диапазоне концентраций пиперидина (рис. 4, 5), исходя из данных для п-фторфенилтрифторметилсульфона, была приблизительно определена константа скорости реакции п-нитрофторбензола при $[C_5H_{10}NH]$ равной 0.012 м/л при 20°, которая и принята за k_2' (табл. 3). Для этого соединения за k_2' при 100° принята константа, измеренная при $[C_5H_{10}NH] = 0.015$ м/л и равная $4.7 \cdot 10^{-6}$. Принятие величины k_2' выше действительных, что несколько занижает отношение k_3'/k_2' для фторпроизводных и завышает отношение k_2' фтор- и хлорпроизводных (табл. I). Последнее, около одного порядка, даже с учётом заниженных значений k_2' для фторпроизводных, рассчитанных по методу наименьших квадратов с учетом концентрации пиперидина до 0.3 м/л, так как на начальном отрезке зависимости константа скорости реакции $[C_5H_{10}NH]$ константы скоростей реакций возрастают значительно медленнее. Приведенные в литературе⁷ кинетические параметры реакции п-нитрохлорбензола с пиперидином вычислены в каталитических условиях: $[C_5H_{10}NH] = 0.7$ м/л и вследствие этого рассчитан-

Таблица 5

Константы скоростей реакций п-замещенных хлорбензолов* с пиперидином в бензоле при различных концентрациях пиперидина при 100°.

Исходные соединения, м/л	Концентрация пиперидина м/л	k л·моль ⁻¹ · сек ⁻¹
 $b = 0.02$	2.02	$(2.65 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}$
	5.07	$(5.86 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$
	7.60	$(8.54 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$
	10.14	$(1.15 \pm 0.019) \cdot 10^{-5}$
$b = 0.01$	2.02	$(2.55 \pm 0.047) \cdot 10^{-6}$
	5.07	$(5.62 \pm 0.097) \cdot 10^{-6}$
	7.60	$(7.97 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$
	10.14	$(1.10 \pm 0.018) \cdot 10^{-5}$
 $b = 0.02$	0.12	$(1.58 \pm 0.028) \cdot 10^{-5}$
	0.489	$(2.27 \pm 0.047) \cdot 10^{-5}$
	0.994	$(3.57 \pm 0.062) \cdot 10^{-5}$
	2.02	$(5.79 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}$
	3.02	$(8.29 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$
	5.07	$(1.34 \pm 0.020) \cdot 10^{-4}$
 $b = 0.02$	1.01	$(1.50 \pm 0.025) \cdot 10^{-9}$
	3.04	$(2.64 \pm 0.049) \cdot 10^{-9}$
	5.07	$(3.88 \pm 0.060) \cdot 10^{-9}$
	7.10	$(5.28 \pm 0.090) \cdot 10^{-9}$
	8.11	$(6.09 \pm 0.10) \cdot 10^{-9}$
	9.12	$(6.50 \pm 0.14) \cdot 10^{-9}$
	10.14	$(7.45 \pm 0.16) \cdot 10^{-9}$

*) Экспериментальные значения констант скоростей реакций для других соединений, используемые в данной статье, приведены в предыдущем сообщении I.

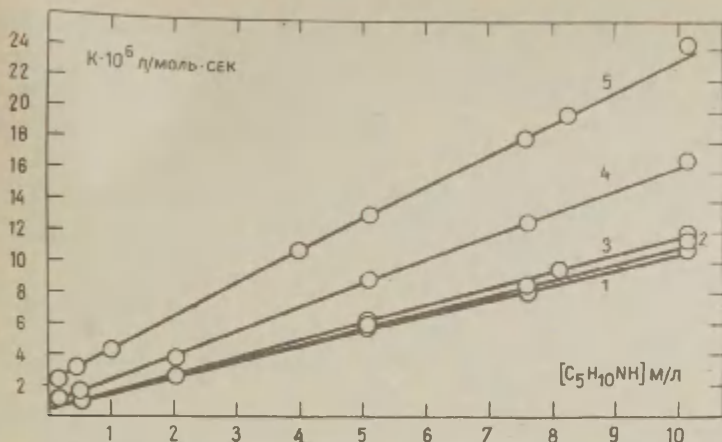


Рис. 2. Зависимость $k_{\text{набл.}} - [C_5H_{10}NH]$ для реакции пиперидина с п-нитрохлорбензолом ($v=0.01$ м/л прямая 1, $v=0.02$ м/л прямая 2, $v=0.05$ м/л прямая 3), п-нитробромбензолом ($v=0.02$ м/л прямая 5), п-динитробензолом ($v=0.02$ м/л прямая 4) в бензоле при 100° .

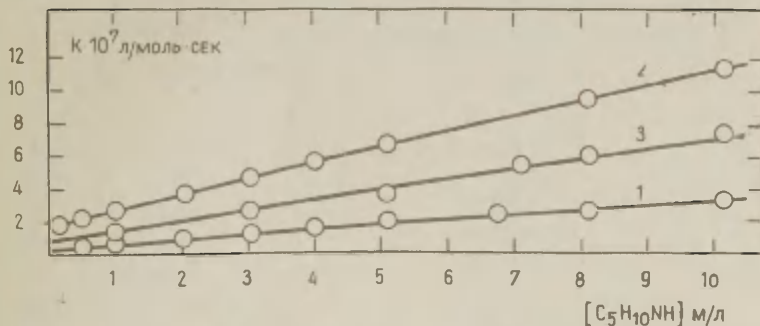


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{набл.}} - [C_5H_{10}NH]$ для реакции пиперидина с п-хлорфенилметилсульфоном (прямая 1), п-бромфенилметилсульфоном (прямая 2) и п-хлорбензотрифторидом (прямая 3, $k \cdot 10^9$) в бензоле при 100° , $v=0.02$ м/л.

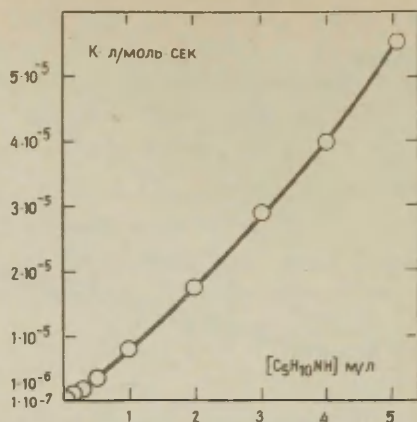


Рис. 4. Зависимость $k_{\text{набл.}} - [C_5H_{10}NH]$ для реакции пиперидина с п-нитрофторбензолом ($v=0.002$ м/л) в бензоле при 20° .

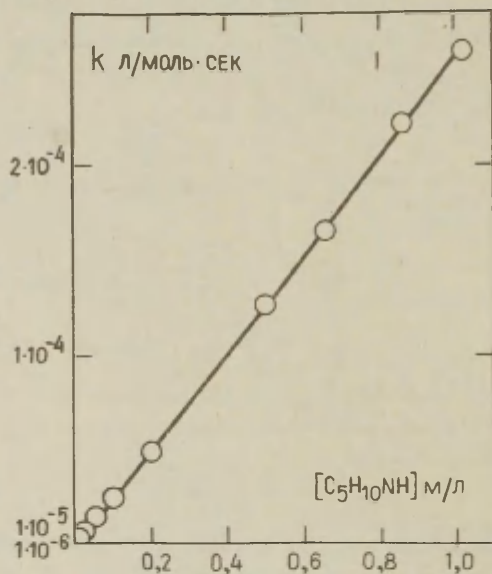


Рис. 5. Зависимость $k_{\text{набл.}} - [C_5H_{10}NH]$ для реакции пиперидина с п-фторфенилтрифторметилсульфоном ($v=0.002$ м/л) в бензоле при 30° .

ная константа скорости реакции при 20° примерно в 5 раз выше k_2' при 20°. На эту величину отличается k_2' для п-хлорфенилтрифторметилсульфона от значения константы при $[C_5H_{10}NH] = 0.7$ м/л (табл. 4).

Т а б л и ц а 4.

Кинетические параметры для реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфона ($v=0.02$ н.) с пиперидином в бензоле.

Концентрация пиперидина	E ккал·моль ⁻¹	lg A	k_{30^0} л·моль ⁻¹ сек ⁻¹
Некат.	13.70	3.05	$1.49 \cdot 10^{-7}$
0.4885	12.1	2.46	$5.19 \cdot 10^{-7}$
0.7	11.52	2.2	$7.76 \cdot 10^{-7}$
2.0225	10.4	1.87	$2.25 \cdot 10^{-6}$
5.07	10.2	2.07	$5.66 \cdot 10^{-6}$

Правомерность сравнения этих отношений для п-нитрохлорбензола и п-хлорфенилтрифторметилсульфона основана на близком каталитическом влиянии пиперидина в этих реакциях (табл. I). За k_2' при 20° для п-нитрохлорбензола принята величина $2.8 \cdot 10^{-9}$ л·моль⁻¹ сек⁻¹.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.М. Шейн, Н.К. Данилова, Н.И. Кузнецова, Реакц. способность орг. соедин. том VII, вып. 2(24), стр. 458 (1970).
2. N.E. Sbarbati, T.H. Suarez, J.A. Brioux, Chem. Ind., 1964, 1754.
3. F. Pietra, F. del Cima, Tetrah. Lett. 1967, 4373.
4. J.F. Bunnett, H.H. Garst, J. Am. Chem. Soc., 87, 3875, 3879 (1965); F. Pietra, Tetrah. Lett., 1965, 2405; F. Pietra, A. Fava, Tetrah. Lett., 1963, 1535; C.H. Hart, A.N. Bourns, Tetrah. Lett., 1966, 2995; F. Pietra, D. Vitali, Tetrah. Lett., 1966, 5701; R.L. Toranzo, R.V. Caneda, J.A. Brioux, J. Am. Chem. Soc., 88, 3651 (1966); J.F. Bunnett, C. Bernasconi, J. Am. Chem. Soc., 87, 5209 (1965).

5. C. Bernasconi, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 49, 103 (1966).
6. J.F. Bunnett, R.J. Morath, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5051 (1955).
7. W. Greizerstein, J.A. Brioux, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1026 (1962). С.М. Шейн, Н.К. Данилова, *ЖОрХ*, 4, 1940 (1968).
8. Н.К. Данилова, С.М. Шейн, в печати
9. С.М. Шейн, Н.К. Данилова, *ЖОрХ*, 4, 1947 (1968).
10. Ю.А. Мданов, В.И. Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", изд-во Ростовского университета, 1966, стр. 89.
11. Л.Г. Воронцова, *Кристаллография*, 10, 187 (1965).

Nucleophilic Substitution in Aromatic Series.
XLII. Specific Solvation by Piperidine in
Reactions of para-Substituted Nitro- and
Haloid-benzenes with Piperidine in Benzene

N.K.Danilova, S.M.Shein

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry,
Siberian Branch of the A.S. of the U.S.S.R.,
Novosibirsk

Received May 27, 1970

S u m m a r y

For the study on the influence of substituents and leaving groups on the catalysis with piperidine the rates of reactions of p-chloro-, p-bromo-, and p-fluoro-nitrobenzenes, p-chloro- and p-fluoro-phenyltrifluoromethyl sulfones, p-chloro- and p-bromo-phenylmethyl sulfones, and p-chloro-benzotrifluoride with piperidine in binary mixtures of benzene and piperidine have been measured (see Figs. 1-5 in the Russian text). The non-catalytic (k_2^0) and catalytic (k_3^0) rate constants have been calculated (see Tables 1-3).

It has been observed that the catalytic, as well as the non-catalytic rate constants increase with increasing electron attracting ability of the substituent. The catalytic effect of piperidine (k_3^0/k_2^0) increases with the increasing stability of the intermediate complex caused by the increasing electron attracting ability of the substituent and the electronegativity of the leaving group. The catalytic effect increases with decreasing temperature (see Table 2). The catalytic influence of piperidine decreases with decreasing tendency of leaving groups to form H-bonds in the sequence $F > Cl > Br$. In aromatic nucleophilic substitution reactions the mechanisms of electrophilic and nucleophilic catalysis are involved, the relative contributions of those depend on the acceptor, the nature of substituted group, reagent, and that of the catalysts.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ρK_s АМФИПРОТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КОНСТАНТОЙ
 РЕАКЦИИ ρ В УРАВНЕНИИ ГАММЕТА ДЛЯ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ
БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

С.И.Петров, Л.Н.Быкова

Московский технологический институт пищевой промышленности,
 Москва А-80, Волоколамское шоссе, д.11.

Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева,
 Москва А-47, Миусская пл. д.9.

Поступило 28 мая 1970 г.

Критически проанализированы литературные данные по величинам констант автопротолиза амфипротных растворителей. Рассматривая величину ρK_s как меру дифференцирующего действия растворителей, авторы нашли, что в отношении μ - и π -производных бензойной кислоты амфипротные растворители можно расположить в ряд по мере уменьшения их дифференцирующего действия: ацетонитрил, диметилсульфоксид (33,3) > метилэтилкетон, ацетон (\geq 32,5) > диметилформамид (\geq 29,4) > изопропиловый спирт (\geq 22,0) > этиловый спирт (19,5) > метиловый спирт (16,7) > вода (14,0) (в скобках указаны значения ρK_s). Показано, что величины ρK_s и константы реакции ρ в уравнении Гаммета для рассмотренной реакционной серии линейно связаны между собой: $\rho K_s = 10,81 \rho + 0,7$ ($\pi = 15$; $r = 0,972$; $s = 1,7$).

В предыдущем сообщении было показано, что дифференцирующее действие амфипротных растворителей в отношении m - и p -производных бензойной кислоты можно характеризовать константой реакции ρ в уравнении Гаммета /1/. С другой стороны известно, что дифференцирующее действие растворителя отражает величина его константы автопротолиза /2/. Показатель константы автопротолиза определяет величину шкалы кислотности растворителя. Дифференцирующее действие растворителя зависит от величины и положения шкалы кислотности растворителя в единой шкале кислотности растворителей, что обусловлено кислотными и основными свойствами растворителя. Если и кислотные и основные свойства растворителя меньше соответствующих свойств воды, то его дифференцирующее действие по сравнению с водой больше в отношении всех классов электролитов. Если кислотные или основные свойства растворителя превышают соответствующие свойства воды, то при сравнении их дифференцирующего действия необходимо учитывать также взаимное расположение шкал кислотности растворителей. С уменьшением кислотных свойств растворителя, что приводит к смещению основного предела шкалы кислотности растворителя в область меньшей активности протона, возрастает дифференцирующее действие растворителя в отношении слабых кислот и сильных оснований; с уменьшением основных свойств растворителя (сдвиг кислотного предела шкалы кислотности растворителя в область большей активности протона) увеличивается его дифференцирующее действие в отношении слабых оснований и сильных кислот.

В данном сообщении рассматривается дифференцирующее действие амфипротных растворителей в отношении производных бензойной кислоты как наиболее изученного класса соединений. Поскольку амфипротные растворители, как правило, характеризуются меньшими и кислотными и основными свойствами по сравнению с соответствующими свойствами воды, то следует ожидать, что их дифференцирующее действие будет определяться только величиной шкалы кислотности растворителя.

В настоящее время измерены константы автопротолиза не всех амфипротных растворителей, а достоверность их в ряде случаев не велика, так как интервал значений pH , который

может быть использован при кислотно-основном титровании, соответствует часто большему значению pK_s , чем известным из литературы /3/. В табл. I приведены значения pK_s некоторых амфипротных растворителей, измеренных различными авторами /4-17/.

Таблица I.

Значения показателей констант автопротолиза некоторых амфипротных растворителей

№ п/п:	Растворители	: Измеренные значения (25°C)	: Рассчитанные по уравнению (I) (20°C)	
I.	Вода	<u>14,00</u>	$\geq 13,8$	
2.	Метиловый спирт	<u>16,7</u> /4,5/	$\geq 15,9$	
3.	Этиловый спирт	16,8 /6/; 17,9/5/; 18,9 /7/; 19,1 /4,8/; <u>19,5</u> /9,10/	$\geq 17,1$	
4.	33,2%-ный этиловый спирт	<u>14,6</u> *	-	
5.	52%-ный -"-	<u>14,9</u> *	-	
6.	73,4%-ный -"-	<u>15,6</u> *	-	
7.	85,4%-ный -"-	<u>16,4</u> *	-	
8.	Изопропиловый спирт	20,8 /5,7/	$\geq 22,0$	21,0**
9.	Диметилформамид	18,0 /11/	$\geq 29,4$	25,2**
10.	Ацетон	-	$\geq 32,5$	27,9**
11.	Метилэтилкетон	25,7 /12/	-	28,4**
12.	Ацетонитрил	19,5 /13/; 26,5/14/; 28,5 /14/; <u>33,3</u> /15/	$\geq 33,2$	
13.	Диметилсульфоксид	17,3 /16/; <u>33,3</u> /17/	$\geq 31,8$	

* Значения pK_s получены методом интерполяции по данным из работы /9/.

Из табл. I следует, что известные в литературе значения ряда растворителей значительно расходятся между собой.

Это свидетельствует прежде всего об экспериментальных трудностях определения констант автопротолиза, особенно для растворителей с небольшими значениями K_s , /3,13/.

Критическая оценка известных в литературе значений амфипротных растворителей была проведена нами с использованием приближенного уравнения /3/:

$$pK_s \approx \frac{E_s}{59} - \lg C_{HClO_4} C_{R_4NOH} \dots\dots\dots (I)$$

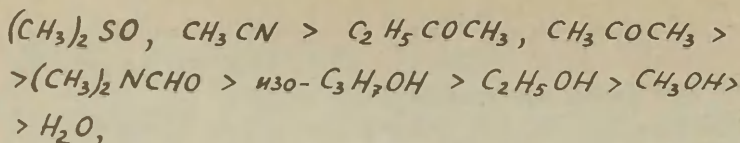
где E_s - относительная шкала кислотности растворителя, представляющая собой разность потенциалов полу-нейтрализации $HClO_4$ и R_4NOH в среде данного растворителя,

C_{HClO_4} и C_{R_4NOH} - концентрация кислоты и основания в момент полунейтрализации, г-экв/л.

Измерения шкал E_s растворителей обычно осуществляют в условиях, когда растворители содержат 1,0-1,5% воды и метанола; для чистых растворителей значения шкал E_s могут быть экстраполированы с помощью уравнений, описывающих зависимость пределов шкалы E_s от состава смешанных растворителей /18/. Значения pK_s , полученные из измерений E_s /19/, можно рассматривать как нижний предел этих значений /3/.

Сопоставление рассчитанных по уравнению (I) значений амфипротных растворителей с литературными значениями (табл. I) показывает, что для ацетонитрила и диметилсульфоксида значения pK_s , очевидно, следует принять равными 33,3 в соответствии с последними литературными данными /15,17/. Можно также утверждать, что значения pK_s изопропилового спирта, метилэтилкетона и особенно диметилформамида занижены и поэтому нами при выводе корреляционного уравнения $pK_s = f(p)$ не учитывались.

На основе величин констант автопротолиза амфипротные растворители по дифференцирующему действию могут быть расположены в следующий ряд:



который в пределах достоверности величин pK_s воспроизводит изменение дифференцирующей способности растворителей, установленной на основе констант реакции ρ в уравнении Гаммета для диссоциации m - и n -производных бензойной кислоты [1]. Введение воды в амфипротный растворитель уменьшает дифференцирующее действие растворителя, как это следует из значений pK_s смесей вода-этиловый спирт.

Поскольку показатели констант автопротолиза растворителя и константа ρ в уравнении Гаммета характеризуют дифференцирующее действие растворителей, то представляло интерес рассмотреть взаимосвязь между этими величинами. Наличие линейной зависимости между величинами pK_s и ρ можно ожидать при сопоставлении шкал кислотности амфипротных растворителей, представленных на рис. I.

На шкалах кислотности каждого из j растворителей нанесены значения pH кислотно-основных пар рассматриваемой реакционной серии из n электролитов при допущении, что

$$a_{HA} = a_{A^-} \quad \text{и} \quad pH = pK_A$$

Показатель константы автопротолиза каждого растворителя, как это следует из рис. I, может быть представлен следующим выражением:

$$pK_s^{(1)} = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^{(i)}(SH)_1 + a_1 + b_1$$

$$pK_s^{(2)} = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^{(i)}(SH)_2 + a_2 + b_2$$

.....

$$pK_s^{(j)} = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^{(i)}(SH)_j + a_j + b_j$$

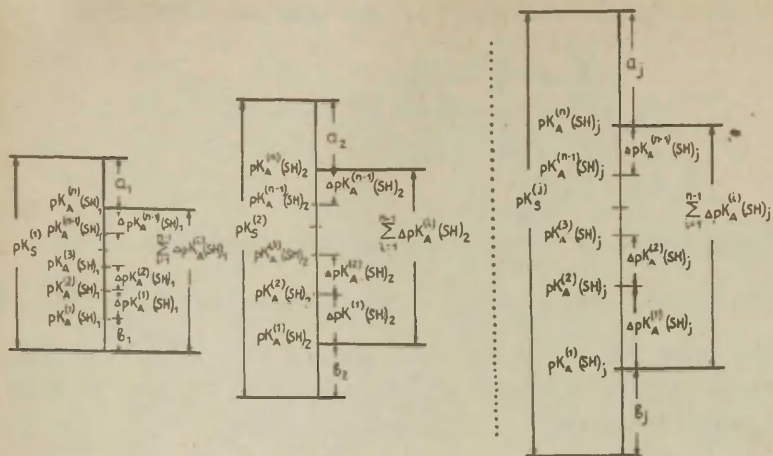


Рис. I. Расположение реакционной серии, состоящей из n электролитов, на шкалах кислотности j амфипротных растворителей.

где $\sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^{(i)}(SH)$ — участок шкалы кислотности растворителя, занятый данной реакционной серией;

a и b — участки шкал кислотности растворителей, не занятые данной реакционной серией.

Если b значения заместителей не меняют своей величины при переходе от одного растворителя к другому, то отношение

первых членов выражений для pK_s двух растворителей будет равно отношению констант ρ для этих растворителей:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^{(i)}(SH)_i}{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^{(i)}(SH)_j} = \frac{\rho_1}{\rho_j}$$

Тогда отношение $\frac{pK_s^{(1)}}{pK_s^{(j)}}$ будет равно отношению $\frac{\rho_1}{\rho_j}$ в том случае, если $\frac{a_1 + b_1}{a_j + b_j}$ будет также равно $\frac{\rho_1}{\rho_j}$. Если это имеет место, то для одной реакционной серии отношение величин констант автопротолиза к величинам констант реакции в уравнении Гаммета – величина постоянная:

$$\frac{pK_s^{(1)}}{pK_s^{(j)}} = \frac{\rho_1}{\rho_j}, \quad \frac{pK_s^{(2)}}{pK_s^{(j)}} = \frac{\rho_2}{\rho_j}, \quad \dots$$

или: $\frac{pK_s^{(1)}}{\rho_1} = \frac{pK_s^{(2)}}{\rho_2} = \dots = \frac{pK_s^{(j)}}{\rho_j}; \quad pK_s' = \text{const.} \cdot \rho \dots (2)$

Проверка уравнения (2) на примере μ - и n -производных бензойной кислоты показала, что действительно существует линейная зависимость между значениями показателей констант автопротолиза амфипротных растворителей и значениями ρ в уравнении Гаммета (рис.2). При построении зависимости между pK_s и ρ были использованы и значения ρ , полученные на основе измерений потенциалов полунейтрализации. Учитывая, что в момент измерения $E_{1/2}$ бензойных кислот растворители содержали около 1,0–1,5% воды и метанола, в этих случаях ρ были сопоставлены со значениями pK_s растворителей, содержащих то же количество воды и спирта (эти значения pK_s в табл. I отмечены **).

Методом наименьших квадратов выведено уравнение зависимости pK_s от ρ для соответствующих растворителей:

$$pK_s = 10,81 \rho + 0,7; \quad n=15; \quad r = 0,972; \quad S = 1,7.$$

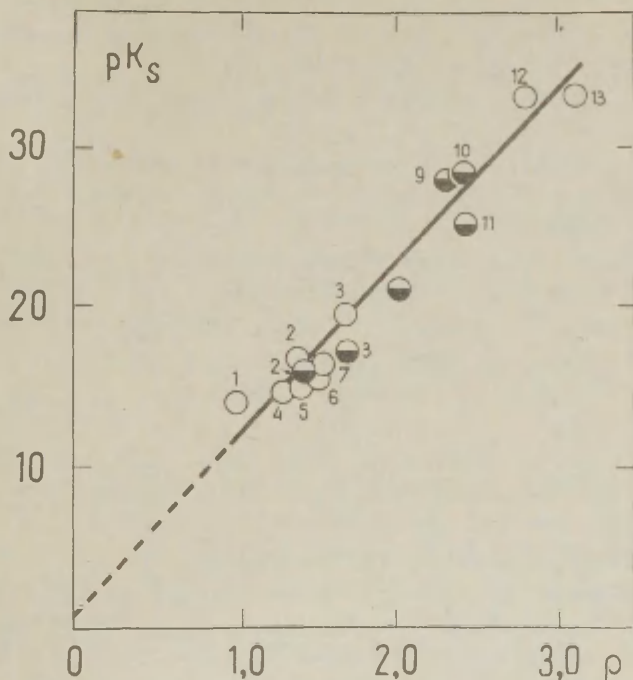


Рис.2. Корреляция между pK_s амфипротных растворителей и константами реакции ρ в уравнении Гаммета для m - и p -производных бензойной кислоты. Номера точек соответствуют порядковым номерам табл. I:

- - для чистых растворителей;
- ◐ - для растворителей, содержащих 1,0-1,5% воды и метанола.

Проведенное сопоставление величин pK_s и ρ показало правомерность допущений, сделанных при выводе уравнения (2). Таким образом, действительно имеет место линейная зависимость между этими двумя параметрами, характеризующими дифференцирующее действие амфипротных растворителей в отношении m - и p -производных бензойной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Л.Н. Быкова, С.И. Петров, Реакц. способн. орг. соедин., Тарту, 7, № 2(24), 403 (1970).
2. Н.А. Измайлов, Электрохимия растворов. Изд-во Химия, М., 1966.
3. Л.Н. Быкова, С.И. Петров, Ж. аналит. химии, 25, 5(1970).
4. G. Briere, B. Crochan, N. Felici, C. r. Acad. Sci., 254, 4858 (1962).
5. R. Sano, Bull. Osaka Indust. Res. Inst., 10, 121 (1959).
6. L.M. Mukherjee, J. Phys. Chem., 60, 1019 (1956).
7. A. Tézé, R. Schaal, C. r. Acad. Sci., 252, 114 (1961).
8. P.S. Danner, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2832 (1922).
9. B. Gutbezahl, E. Grünwald, J. Amer. Chem. Soc., 75, 565 (1953).
10. S. Kilpi, H. Warsila, Z. Phys. Chem., A177, 427 (1936).
11. A. Tézé, R. Schaal, Bull. Soc. chim. France, 1962, 1372.
12. K. Norberg, Talanta, 13, 745 (1966).
13. E. Römberg, K. Cruse, Z. Electrochem., 63, 404 (1959).
14. J.P. Coetzee, G.R. Padmanabhan, J. Phys. Chem., 66, 1708 (1962), 69, 3193 (1965).
15. I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Jr. J. Phys. Chem., 72, 2270 (1968).
16. I.M. Kolthoff, T.B. Reddy, Inorg. Chem., 1, 189 (1962).
17. J. Courtot-Coupez, M. Le Démeret, Bull. Soc. chim. France, 1962, 1033.
18. С.И. Петров, Л.Н. Быкова, Ж. аналит. химии, 24, 1629 (1969).
19. Л.Н. Быкова, Ж. аналит. химии, 24, 1781 (1969).

Relationship between pK_s Values of Amphiprotic Solvents and Hammett's Reaction Constants for Dissociation of Substituted Benzoic Acids

S.I.Petrov, L.N.Bykova

Moscow Institute of Technology of Food Industry,
Moscow ;

Moscow D.I.Mendeleev Institute of Chemical
Technology, Moscow

Received May 28, 1970

S u m m a r y

A critical analysis of the constants of autoprotolysis (pK_s) of amphiprotic solvents (AS) has been carried out. Considering the pK_s value as a measure of the differentiating action (DA), the AS can be arranged by DA in the following sequence : $(CH_3)_2SO$, CH_3CN (33.3), $C_2H_5COCH_3$, CH_3COCH_3 ($\gg 32.5$), $(CH_3)_2NCHO$ ($\gg 29.4$), *iso*- C_3H_7OH ($\gg 22.0$), C_2H_5OH (19.3) CH_3OH (16.7), H_2O (14.0).

A linear correlation between the pK_s and Hammett's ρ values for the dissociation of *m*- and *p*-substituted benzoic acids has been formulated as follows:

$$pK_s = 10.81\rho + 0.7$$

$$(n = 15 ; r = 0.972 ; s = 1.7).$$

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том VII, вып. 2(24)

Июнь 1970

На русском и английском языках
Тартуский государственный университет
СССР, г. Тарту, ул. Пилимоли, 18

Ротапринт ТГУ 1970 г. Сдано в печать 30. VI 1970 г.

Печ. листов 15,63 (условных 14,53). Учетн.-издат.

листов 12,67. Тираж 800 экз. Бумага 30х42. 1/4.

МВ 04179. Заказ № 515

Цена 1 руб.

Цена 1 руб.